

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ KATKILI ZrO₂ İLE GALVANİZ
KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI**

Mert Can EMRE

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

ŞUBAT 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ KATKILI ZrO₂ İLE GALVANİZ
KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI**

Mert Can EMRE

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

ŞUBAT 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ KATKILI ZrO_2 İLE GALVANİZ
KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI**

**Mert Can EMRE
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2020-5153 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ KATKILI ZrO_2 İLE GALVANİZ
KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI

Mert Can EMRE
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 15/02/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İ. Halil MUTLU (Danışman)

Prof. Dr. Numan HODA

Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMIŞ KATKILI ZrO_2 İLE GALVANİZ KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI

Mert Can EMRE

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Şubat 2021; 85 sayfa

Bu çalışmada, farklı düzeylerde katkısız ve polimer katkılı ZrO_2 çözeltiler sol-jel yöntemi ile hazırlandı. Kaplamada kullanılacak altlıklar kaplama öncesinde yüzeyleri zımparalanarak saf su ve aseton ile temizlenmiştir. Daha sonra sol-jel metodu farklı molar oranlarda hazırlanan ZrO_2 'li organometal çözeltiler altlıklar üzerine 1, 3 ve 5'şer kat daldırma yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Altlıklar üzerine kaplanan katkısız hibrit ZrO_2 ince filmler $5^{\circ}C/dakika$ hızla $300^{\circ}C$ 'ye; buna karşın polimer katkılı hibrit ZrO_2 ince filmler ise $85^{\circ}C$ 'ye ısıtılan fırın içerisinde 30 dakika süreyle ısıtılmalara tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası ince filmler %3,5 NaCl ortamında korozyon direnci Tafel Ekstra Polarizasyon (TP) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), yöntemleri ile ölçümleri yapılmıştır. Kaplanan numunelerin yüzeyinde morfolojik değişiklikler Polarize Işık Mikroskobu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ray kırınımı (EDS), X-ışını difraktometresi (XRD) incelenmiş ve hazırlanan bu sol-jel kaplamaların sertlik ölçümleri de yapılmıştır. Uygulanan farklı molaritedeki çözeltiler ve katkılar neticesinde elde edilen bulgular, NaCl ortamında hazırladığımız kaplanmış numuneler galvanizle kıyaslandığında daha iyi bir koruma sağladığı görülmüştür. TP ölçümü sonucunda ZrO_2 -3 ve ZrO_2 -4 katkılı numunelerin daha iyi korozyon direnci sağladığı gözlenmiştir. EIS ölçümü sonucunda ise çözeltideki yoğunluk artışı ve kaplamadaki kat artışı ile doğru orantılı olarak korozyon direncinde artış sağlanmıştır. Tüm kaplamalar incelendiğinde ZrO_2 +polimer katkılı-3 ve 4 çözeltileri ile kaplanan numunelerin en iyi korozyon direnci sağladığı saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: İnce film, sol-jel, daldırarak kaplama, korozyon koruma

JÜRİ: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Numan HODA

Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

ABSTRACT

COMPARISON OF GALVANIZED COATINGS WITH ADDITIVE ZrO₂ PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Mert Can EMRE

MSc. Thesis in Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

February 2021; 85 pages

In this study, pure and polymer-added ZrO₂ solutions at various levels were prepared by sol-gel method. Surface of samples were cleaned first sand paper and then with pure water and acetone. Later, organometal solutions with ZrO₂ prepared by sol-gel method at different molar ratios were coated with 1, 3 and 5 layers by dipping method over the substrates. The hybrid ZrO₂ thin films coated on the substrates were heated at a speed of 5 °C/ minute to 300 °C; On the other hand, hybrid ZrO₂ thin films with polymer additives were heated for 15 minutes in an oven heated to 85 °C. After heat treatment, the corrosion resistance of thin films in 3.5% NaCl environment was measured by Tafel Extra Polarization (TP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) methods. Morphological changes on the surface of the coated samples were examined by Polarized Light Microscope, Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray diffraction (EDS), X-ray diffractometer (XRD). In addition, hardness measurements were made in the prepared coatings. The findings obtained as a result of the applied solutions and additives at different molarities showed that the coated samples we prepared in NaCl environment provided a better protection compared to galvanized coating. As a result of TP measurement, it was observed that ZrO₂-3 and ZrO₂-4 coated samples provided better corrosion resistance. The density increase in the solution and the layer increase in the coating provided corrosion resistance in direct proportion as a result of EIS measurement. When all the coatings were examined, it was determined that the samples coated with ZrO₂ + polymer-added solutions 3 and 4 provided the best corrosion resistance.

KEYWORDS: Thin film, sol-gel, dip coating, corrosion protection

COMMITTEE: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Numan HODA

Assoc. Prof. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tezimin hazırlanması süresince engin bilgisiyle beni yönlendiren, çalışmama katkı veren ve engelleri aşmam konusunda güç veren değerli danışmanım Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tecrübe ve desteklerini esirgemeyen başta Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ olmak üzere, Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ, Prof. Dr. Numan HODA, Prof. Dr. Erdem ÇAMURLU, Doç. Dr. Edip BAYRAM, Doç. Dr. Ömer KESMEZ, Dr. Mine KURTAY Öğr. Görevlisi Mesut YILDIZ, Ertuğrul KAYA ve Çağdaş KIZIL'a en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Öte yandan maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen başta Annem Dr. Nesrin EMRE, Babam Prof. Dr. Yılmaz EMRE ve Kardeşlerim mühendis adayları Berkay ile Burak EMRE'ye de en samimi duygularıyla saygı ve sevgilerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Korozyon.....	3
2.1.1. Korozyon kavramı.....	3
2.1.2. Ekonomik kayıplar	3
2.1.3. Korozyon türleri	4
2.1.3.1. Üniform korozyon.....	5
2.1.3.2. Galvanik korozyon	5
2.1.3.3. Çukur korozyonu.....	6
2.1.3.4. Çatlak korozyonu	6
2.1.3.5. Seçimli korozyon	7
2.1.3.6. Taneler arası korozyon	7
2.1.3.7. Gerilmeli korozyon	8
2.1.3.8. Erozyon korozyonu	8
2.1.4. Korozyondan korunma yöntemleri	9
2.1.4.1. Malzeme seçimi	9
2.1.4.2. Tasarım.....	10
2.1.4.3. İnhibitör kullanımı	10
2.1.5. Koruyucu kaplamalar	11
2.1.5.1. Metalik kaplamalar.....	11
2.1.5.2. İnorganik kaplamalar	11
2.1.5.3. Organik kaplamalar	12
2.1.6. Korozyon mekanizması.....	13
2.1.6.1. Elektrokimyasal süreçler.....	13
2.2. Sol-Jel Yöntemi.....	14

2.2.1. Sol-Jel kimyası	15
2.2.2. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler	15
2.2.2.1. Alkoksitler	15
2.2.2.2. Alkoller	15
2.2.2.3. Katalizörler	16
2.2.3. Sol-Jel kimyasında gerçekleşen reaksiyonlar	16
2.2.3.1. Hidroliz reaksiyonu	16
2.2.3.2. Kondenzasyon reaksiyonu	17
2.2.3.3. Jelleşme	17
2.2.3.4. Yaşlandırma	17
2.2.3.5. Kurutma	17
2.2.3.6. Sinterleme	18
2.2.4. Sol-Jel kaplama metodu ve uygulamaları	18
2.2.4.1. Döndürerek kaplama	19
2.2.4.2. Daldırarak kaplama	19
2.2.4.3. Püskürterek kaplama	20
2.3. Önceki çalışmalar	20
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Materyal	26
3.1.1. Çalışma elektrotu	26
3.1.2. Manyetik karıştırıcı	26
3.1.3. Daldırarak kaplama	27
3.1.4. Ultrasonik banyo	27
3.1.5. Fırın	28
3.1.6. Hassas terazi	28
3.1.7. pH metre	29
3.2. Metot	29
3.2.1. İnce filmlerin hazırlanışı	29
3.2.2. Çözeltilerin hazırlanması	30
3.2.2.1. ZrO_2 -1 çözeltisinin hazırlanması	30
3.2.2.2. ZrO_2 -2 çözeltisinin hazırlanması	31
3.2.2.3. ZrO_2 -3 çözeltisinin hazırlanması	32
3.2.2.4. ZrO_2 -4 çözeltisinin hazırlanması	33
3.2.2.5. ZrO_2 + Polimer -1 çözeltisinin hazırlanması	34
3.2.2.6. ZrO_2 + Polimer -2 çözeltisinin hazırlanması	35

3.2.2.7. ZrO ₂ + Polimer -3 çözeltisinin hazırlaması.....	36
3.2.2.8. ZrO ₂ + Polimer -4 çözeltisinin hazırlaması.....	37
3.3. Kaplama İşlemleri	37
3.3.1. Isıl işlem	38
3.4. Kullanılan Korozyon Belirleme Yöntemleri	38
3.4.1. Tafel ekstra polarizasyon yöntemi (TP).....	38
3.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	39
3.5. Yüzey Analizi.....	40
3.5.1. Polarize mikroskop ile mikroyapı incelemesi	40
3.5.2. X-Işınları kırınımı cihazı.....	41
3.5.3. SEM-EDS analizi	41
3.5.4. Sertlik ölçüm cihazı.....	42
3.6. Deneylerin Yapılışı	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemlerle İle Belirlenmesi ..	45
4.1.1. TP yöntemi	45
4.1.1.1. Galvaniz ve ZrO ₂ -3 ile kaplanmış numunenin TP yöntemi ile incelenmesi.....	45
4.1.1.2. Galvaniz ve ZrO ₂ -4 ile kaplanmış numunenin korozyonunun TP yöntemi ile incelenmesi.....	46
4.1.2. EIS yöntemi.....	47
4.1.2.1. Galvaniz ve ZrO ₂ -1 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi.....	48
4.1.2.2. Galvaniz ve ZrO ₂ -2 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi.....	50
4.1.2.3. Galvaniz ve ZrO ₂ -3 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi.....	51
4.1.2.4. Galvaniz ve ZrO ₂ -4 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi.....	52
4.1.2.5. Galvaniz ve ZrO ₂ + Polimer -1, ZrO ₂ + Polimer -2, ZrO ₂ + Polimer -3, ZrO ₂ + Polimer -4 ile kaplanmış numunelerinin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi.....	53
4.2. Yüzey Analizi.....	54
4.2.1. Polarizasyon mikroskobu görüntüleri	54
4.2.1.1. Galvanizli numune	54

4.2.1.2.	ZrO ₂ -1 ile kaplanmış numune	55
4.2.1.3.	ZrO ₂ -2 ile kaplanmış numune	56
4.2.1.4.	ZrO ₂ -3 ile kaplanmış numune	57
4.2.1.5.	ZrO ₂ -4 ile kaplanmış numune	58
4.2.1.6.	ZrO ₂ + Polimer -1 ile kaplanmış numune	59
4.2.1.7.	ZrO ₂ + Polimer -2 ile kaplanmış numune	59
4.2.1.8.	ZrO ₂ + Polimer -3 ile kaplanmış numune	59
4.2.1.9.	ZrO ₂ + Polimer -4 ile kaplanmış numune	60
4.2.2.	SEM-EDS analizleri.....	60
4.2.2.1.	Galvanizli numunenin SEM-EDS analizleri	61
4.2.2.2.	ZrO ₂ -1 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri.....	62
4.2.2.3.	ZrO ₂ -2 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri.....	64
4.2.2.4.	ZrO ₂ -3 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri.....	66
4.2.2.5.	ZrO ₂ -4 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri.....	68
4.2.2.6.	ZrO ₂ + Polimer -1 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri..	70
4.2.2.7.	ZrO ₂ + Polimer -2 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri..	71
4.2.2.8.	ZrO ₂ + Polimer -3 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri..	72
4.2.2.9.	ZrO ₂ + Polimer -4 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri..	73
4.2.2.10.	Galvanizli numune ile kaplama yapılan numunelerin kalınlık kıyaslaması	73
4.2.3.	XRD analizi.....	76
4.2.3.1.	Isıl işlem sonrası alınan X-ışını spektrumu sonuçları	76
4.2.4.	Mikrosertlik ölçümü.....	76
5.	SONUÇLAR	78
6.	KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ		

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanmış Katkılı ZrO_2 İle Galvaniz Kaplamaların Karşılaştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

15/02/2021

Mert Can EMRE



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

I_a	: Anodik Akım
I_k	: Katodik Akım
I_m	: Katotdan Anodik Bölgeye Akan Akım
I_{el}	: Elektrolit (Dolaşan Akım)
Ω	: Ohm
Ba	: Anodik Tafel Sabiti
β_c	: Katodik Tafel Sabiti
μA	: Mikroamper
μm	: Mikrometre
mV	: Milivolt
nm	: Nanometre
E _{corr}	: Korozyon Potansiyeli
I _{corr}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
R _{ct}	: Yük Transfer Direnci
R _p	: Polarizasyon Direnci
R _s	: Çözelti Direnci
Z	: Empedans
Z _{im}	: Hayali Empedans
Z _{re}	: Gerçek Empedans
X ²	: Ki-Kare
mL	: Mililitre
Q	: Sabit Faz Elemanı
R _a	: Aritmetik Ortalama Pürüzlülük
R _z	: Maksimum Pürüzlülük Derinliği

Kısaltmalar

PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FHWA	: ABD Federal Karayolları İdaresi
GSYH	: Gayri Safi Yurtiçi Hasıla
NACE	: Tüm Ekonomik Faaliyetlerin Uluslararası Standart Sanayi Sınıflaması (ISIC) ile bağlantılı bir kod
İMPACT	: Uluslararası Korozyonu Önleme, Uygulama Teknolojilerinin Ekonomik Önlemleri
GSMH	: Gayri Safi Milli Hasıla
ZrO ₂	: Zirkonyum Dioksit
NaCl	: Sodyum Klorür
Au	: Altın
Pt	: Platin
İr	: İridyum
Pd	: Pladyum
Hz	: Hertz
kHz	: Kilo Hertz
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
TP	: Tafel Ekstra Polarizasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ray kırınımı
XRD	: X-Işını Difraktometresi
AC	: Alternatif Akım
DC	: Doğrusal Akım
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
NaCl	: Sodyum Klorür
ZrO ₂	: Zirkonyum Dioksit
Al	: Alüminyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Üniform korozyon	5
Şekil 2.2. Galvanik Korozyon.....	5
Şekil 2.3. Metalin Çukurlaşma Korozyonu.....	6
Şekil 2.4. Çatlak Korozyonu	6
Şekil 2.5. Seçimli Korozyon	7
Şekil 2.6. Taneler Arası Korozyon	8
Şekil 2.7. Paslanmaz Çeliğin Gerilme Korozyonu Çatlamaşısı	8
Şekil 2.8. Erozyon Korozyonu.....	9
Şekil 2.9. Korozyon işleminin elektrokimyasal mekanizması.....	14
Şekil 2.10. Katalizörlerin sınıflandırılması	16
Şekil 2.11. Sol-jel teknoloşisi ürünleri	18
Şekil 2.12. Döndürerek Kaplama İşlemi.....	19
Şekil 2.13. Daldırarak Kaplama.....	20
Şekil 3.1. Deneyde kullanılan çalışma elektrotu.....	26
Şekil 3.2. Manyetik karıştıracısı.....	27
Şekil 3.3. Daldırarak kaplama yöntemi uygulanışı	27
Şekil 3.4. Ultrasonik banyo.....	28
Şekil 3.5. Isıl işlem fırını	28
Şekil 3.6. Hassas Terazisi	29
Şekil 3.7. pH metre	29
Şekil 3.8. ZrO_2 -1 çözeltisi.....	30
Şekil 3.9. ZrO_2 -2 çözeltisi.....	31
Şekil 3.10. ZrO_2 -3 çözeltisi.....	32

Şekil 3.11. ZrO_2 -4 çözeltisi.....	33
Şekil 3.12. ZrO_2 + Polimer -1 çözeltisinin.....	34
Şekil 3.13. ZrO_2 + Polimer -2 çözeltisi.....	35
Şekil 3.14. ZrO_2 + Polimer -3 çözeltisi.....	36
Şekil 3.15. ZrO_2 + Polimer -4 çözeltisi.....	37
Şekil 3.16. Kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri.....	38
Şekil 3.17. Korozyon akımının ve potansiyelinin TP yöntemi ile bulunması	39
Şekil 3.18. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği	40
Şekil 3.19. Polarize ışık mikroskobu	41
Şekil 3.20. X-ışını difraktometresi cihazı	41
Şekil 3.21. Taramalı elektron mikroskobu.....	42
Şekil 3.22. Mikrosertlik ölçüm cihazı.....	42
Şekil 3.23. Deney akış şeması	43
Şekil 3.24. EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği	43
Şekil 3.25. TP ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği	44
Şekil 4.1. a) Galvaniz; b) ZrO_2 -3 1 Kat; c) ZrO_2 -3 3 Kat; d) ZrO_2 -3 5 Kat	45
Şekil 4.2. a) Galvaniz; b) ZrO_2 -4 1 Kat; c) ZrO_2 -4 3 Kat; d) ZrO_2 -4 5 Kat	46
Şekil 4.3. $R(Q(R(QR)))$ devresi	48
Şekil 4.4. Galvaniz ve ZrO_2 -1 karşılaştırılması	49
Şekil 4.5. Galvaniz ve ZrO_2 -2 karşılaştırılması	50
Şekil 4.6. Galvaniz ve ZrO_2 -3 karşılaştırılması	51
Şekil 4.7. Galvaniz ve ZrO_2 -4 karşılaştırılması	52
Şekil 4.8. Galvaniz ve ZrO_2 +Polimer katkılı numunelerin karşılaştırılması	53
Şekil 4.9. a) deney öncesi; b) deney sonrası galvaniz numune.....	54

Şekil 4.10. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO ₂ -1 filmlerinin yüzey görüntüleri	55
Şekil 4.11. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO ₂ -2 filmlerinin yüzey görüntüleri	56
Şekil 4.12. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO ₂ -3 filmlerinin yüzey görüntüleri	57
Şekil 4.13. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO ₂ -4 filmlerinin yüzey görüntüleri	58
Şekil 4.14. ZrO ₂ + Polimer -1 filmlerinin yüzey görüntüleri	59
Şekil 4.15. ZrO ₂ + Polimer -2 filmlerinin yüzey görüntüleri	59
Şekil 4.16. ZrO ₂ + Polimer -3 filmlerinin yüzey görüntüleri	60
Şekil 4.17. ZrO ₂ + Polimer -4 filmlerinin yüzey görüntüleri	60
Şekil 4.18. EIS yöntemi sonrası galvanizli numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi;	61
Şekil 4.19. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ -1 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi	62
Şekil 4.20. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ -2 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi	64
Şekil 4.21. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ -3 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi	66
Şekil 4.22. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ -4 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi	68
Şekil 4.23. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ + Polimer -1 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi	70
Şekil 4.24. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ + Polimer -2 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi	71
Şekil 4.25. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ + Polimer -3 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi	72
Şekil 4.26. EIS yöntemi sonrası ZrO ₂ + Polimer -4 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi	73
Şekil 4.27. Galvanizli numune SEM kalınlık ölçümü	74
Şekil 4.28. ZrO ₂ -3 çözeltisiyle kaplanmış 3 katlı numune SEM kalınlık ölçümü	74

Şekil 4.29. ZrO_2 -3 çözeltisiyle kaplanmış 5 katlı numune SEM kalınlık ölçümü 75

Şekil 4.30. ZrO_2 + Polimer -3 çözeltisiyle kaplanmış numune SEM kalınlık ölçümü ... 75

Şekil 4.31. Isıl işlem sonrası alınan X-ışını spektrumu 76



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kimyasal Bileşim	26
Çizelge 3.2. Kimyasal bileşenler	30
Çizelge 3.3. Kimyasal bileşenler	31
Çizelge 3.4. Kimyasal bileşenler	32
Çizelge 3.5. Kimyasal bileşenler	33
Çizelge 3.6. Kimyasal bileşenler	34
Çizelge 3.7. Kimyasal bileşenler	35
Çizelge 3.8. Kimyasal bileşenler	36
Çizelge 3.9. Kimyasal bileşenler	37
Çizelge 4.1. Galvaniz ve ZrO_2 -3 ile Kaplanmış Numunenin TP Yöntemi ile İncelenmesi	46
Çizelge 4.2. Galvaniz ve ZrO_2 -4 ile Kaplanmış Numunenin TP Yöntemi ile İncelenmesi	47
Çizelge 4.3. Galvaniz ve ZrO_2 -1 karşılaştırılması	49
Çizelge 4.4. Galvaniz ve ZrO_2 -2 karşılaştırılması	50
Çizelge 4.5. Galvaniz ve ZrO_2 -3 karşılaştırılması	51
Çizelge 4.6. Galvaniz ve ZrO_2 -4 karşılaştırılması	52
Çizelge 4.7. Galvaniz ve ZrO_2 +Polimer katkılı numunelerin karşılaştırılması	54
Çizelge 4.8. Galvaniz ve ZrO_2 -1, ZrO_2 -2, ZrO_2 -3, ZrO_2 -4 numunelerin sertlik ölçümleri	77

1.GİRİŞ

Dünya nüfusu yüksek bir artışla 2020 yılında 7,795 milyar kişiye ulaşmıştır(Anonymous 2019). Bu nüfus artışına paralel olarak; insanların daha iyi yaşam ve refah seviyelerini yükseltme çabaları da yüksek düzeylere ulaşmıştır. Yani daha iyi koşullarda yaşama arzusu, yerleşim alanları arasında daha kısa ulaşım, haberleşme sektörü vs. alanlarda büyük gelişmeler için ileri Ar-Ge çalışmalar yapılmış, bunlara savunma sektörünü de tamamen ilave etmek gerekmektedir. Bu açıdan endüstri ve teknoloji geliştikçe yaşamın her alanında metallerin kullanımı artmış olup özellikle demir, alüminyum, bakır, magnezyum gibi metaller ve bunların alaşımları deniz, hava, kara araçları, karasal yapılar ile kültürel miras alanlarında kullanılmış ve kullanılmaya devam edilmektedir. Bu metaller, sertlik ve yüksek mukavemet-ağırlık gibi özelliklerinden dolayı oldukça kullanışlı ve yararlıdır. Fakat bu metallerin kullanımının artması agresif ortamlarda korozyon sorunu ortaya çıkmasına neden olmuştur. Farklı metaller atmosferle temas halinde olması sonucu yapısal bu metaller ve alaşımlar havadaki neme maruz kalarak korozyonun oluşumuna nedendir. (Nguyen vd. 1991; Jothi and Palanivelu 2013; Křivý vd. 2016).

Yukarıda belirttiğimiz gibi, gelişen teknoloji sayesinde insanoğlu kullandığı malzemeleri sürekli geliştirmenin fırsatlarını araştırmaya ve bulduğu sonuçları da uygulamaya çalışmıştır. Bu uygulamalarla oluşturulan özellikler kadar ekonomik performanslarına da önem verilmiştir. Malzemelerin yapısal nitelikleri yerine yüzey niteliklerinin dönüştürülmesi endüstriyel teknolojik bakımından daha ekonomik olan kaplama tekniklerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır (Smith 1995; Ürgen 1997). Küresel enerjinin 1/5'inin ve gayri safi milli hasılanın ortalama %4,2'sinin her yıl korozyon nedeniyle kaybedildiği (Nguyen vd. 1991) ve korozyonun ekonomik etkisinin sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde yılda 100.000.000.000 dolardan fazla olduğu tahmin edilmektedir (Metroke vd. 2001). Belirtilen maliyet, koruyucu kaplamaların (boya, yüzey işleme, vb.), aşınmış yüzeylerin ilgili yapıların incelenmesi ile onarımı ve de tehlikeli atık maddelerin bertaraf edilmesi gibi uygulamaları içerir.

Metalleri korozyondan korumanın genel bir yolu, yüzey kaplamaların istenilen özelliklerinin mekanik mukavemet, optik görünüm, biyoaktivite gibi kimyasal modifikasyon yoluyla kapılandırılmalarına izin veren koruyucu film veya kaplamaları uygulamaktır (Buchheit vd. 1997; Bierwagen vd. 2000). Yüzey kaplama teknolojileri son seneler de talebin artışına bağlı olarak çok süratli ilerleme göstermiştir. Bu ilerlemeye ana sebep kaplamanın yüzeye kazandırdığı işlevsel özelliklerdir. Kaplama işlemi uygulanmış yüzeyin maliyetinin artışına karşılık kullanım ömrünün yükselmesi ve bunun yanında kaplamanın kazandırdığı çeşitli koruyucu özellikleri bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Bu işlevsel yüzey kaplamaları kaplandıkları yüzeylere pek çok farklı özellik kazandırmaktadırlar. Kısaca bunlardan bazıları; kendi kendini temizleyebilen kaplamalar, basitçe temizlenen kaplamalar, korozyon önleyici kaplamalar, antibakteriyel kaplamalar, oleofobik (yağ itici) kaplamalar, buğulanma önleyici kaplamalar, buzlanma önleyici kaplamalar, çizilme direncini arttırıcı kaplamalar, ultraviyole ışınlara, güneşe karşı korunum sağlayan kaplamalar, yangın korunumu sağlayan kaplamalar ve kendi kendini yenileyebilen kaplamalardır.

Başlıca kaplama teknikleri: Fiziksel buhar birikimi (PVD), kimyasal buhar birikimi (CVD), elektrokimyasal birikimi, plazma püskürtme ve sol-jel süreci de dahil

olmak üzere metaller üzerinde kaplama için uygulanmakta ve bu kaplamaların birçok avantajı vardır. Buna karşın dezavantajları da yadsınamaz. Bu konuda öne çıkan özellikleri şöyle ifade edebilir (Brinker vd. 1992; Wright vd. 2001): Sıvı öncülleri kullanıldığından, kaplamaları karmaşık şekillerde ve işleme ile erimeye gerek kalmadan ince filmler üretmenin mümkün olması, filmlerindeki homojen, oda sıcaklığında yapılabilmesi; en küçük yapısı ve kalınlığının kontrol edilebilme özelliğinin olması, ayrıca gözenekli yapının oluşması; "yeşil" kaplama teknolojisinin kullanılması, kullanılan kimyasal tehlikeli olmadığı sürece bu yöntemin risk taşıması ve diğer kaplama yöntemlerine göre daha kolay uygulanma gibi avantajları vardır. Öte yandan bu yöntemin bazı dezavantajları; Örneğin Sol hazırlamada kullanılan malzemenin temininde olası zorluklar ve fiyat yüksekliği yüksek maliyet oluşmasına neden olabilir. Öte yandan yıkama sırasında atık kaybının olması ve kullanılan kimyasalların sağlık yönünden olası zararları gibi dezavantajlardan bahsedebiliriz (Klein, 1988; Brinker and Sherer 1990; Brinker vd. 1992; Wright vd. 2001) Yaklaşık 23 yıl önce, metal yüzeyler için bir korozyonu engelleme sistemi olarak sol-jel kaplama potansiyeli tartışılmıştır. Bu uygulama ve parametreleri tartışıldığından bu yana kullanılmaktadır.(Guglielmi 1997; Ganapathy vd. 2018)

Bu çalışmanın amacı; Sol-jel yöntemi ile zirkonyum hibrit ve katkılı zirkonyum hibrit çözeltilerini elde edip, düşük karbonlu çeliğe daldırma yöntemi ile kaplama yaparak; kaplamanın korozyona karşı dayanımını ve mekanik özelliklerinin yapılacak katkılar ve bu katkılarının miktarı ile nasıl değiştiğini araştırmaktır. Yapılan kaplamalar sonrası hız ölçüm metotlarından uygun olan yöntemlerle korozyon dayanımı incelenecektir. Ayrıca, sol-jel yöntemi ile elde edilen kaplamalar, piyasada mevcut olarak kullanılan aynı kalınlığa sahip galvaniz kaplama ile fiziksel ve kimyasal yönden karşılaştırılacaktır.

Yaygın olarak, endüstride kullanılan galvanizleme yöntemi ile endüstriyel uygulamalarda nispeten daha az kullanılan sol-jel yöntemi birbiriyle kıyaslanacaktır. Küçük uygulama alanı olan, korozyona karşı etkili bir koruma ve mekanik özelliklerinin yüksek olmasının istendiği durumlar için kalın galvaniz kaplama yerine sol-jel yöntemi ile daha ince bir kaplamanın uygulanabilirliği konusu araştırılacaktır.

2.KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde korozyon konusunda kullanılan temel bilgilere, korozyon çeşitlerine, önlenmesine ve çalışma alanımıza ilişkin yapılan çalışmaların özetleri verilecektir.

2.1. Korozyon

2.1.1. Korozyon kavramı

Genel anlamda korozyon, metal veya metal alaşımlarının içinde bulunduğu koşullarda kimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler neticesinde, kendi özelliklerini yitirmesi ve bozulması şeklinde tanımlanabilir (Popov 2015). Bazı soy metalleri istisna edilirse; korozyon tarifinde belirtilen metal ve alaşımlar, genellikle atmosfer ve suyun etkisinde rahatlıkla korozyona uğrarlar. Bu anlamda metal ve alaşımların stabil durumları olan bileşik şekline dönme istemleri baskın bir durumdur. Bu davranışları termodinamiğin 2. kanununa göre eğilim göstererek şekillenmektedir. Yani anılan yasa gereği karşılıklı anodik ve katodik tepkimelerle realize olan doğal bir süreç şeklinde değerlendirilebilir (Sessiz 2019).

Korozyon, yapı güvenliği, köprüler, nükleer tesisler, uçak aksamaları, kimya, petrokimya, ulaşım ve inşaat sektöründe kullanılan ekipmanlarında oluşan yıkıcı arızalarda, öncü bir rol oynar. Kendiliğinden yavaş yavaş ilerleyen bir olay olduğundan çevre, metal bileşimi, metalürjik koşullar, kimyasal ve elektrokimyasal özellikler tarafından yönetilir (Popov 2015).

2.1.2. Ekonomik kayıplar

Korozyon malzemedeki eksilmeler ile birlikte ekonomik kayıplara da neden olmaktadır. Ulaşımda kullanılan otomobil, evlerde farklı amaçlarla yaygın bir durumda olan ev-araç gereçleri, içme suyu iletim sistemleri ve inşaatlarda kullanılan metallerde hasar ve zarar vererek hem sağlık ve hem de ekonomik olumsuzluklara neden olabilmektedir. Özellikle ekonomik anlamda oldukça maliyetli olan boru hatları, depolama tankları, denizde ulaşım ve nakliye amaçlı kullanılan araçlar ve diğer yapıların arızalanması, delinmesi ve diğer zararlardan dolayı büyük ekonomik kayıpların oluşması nedeniyle önlem alınmadığı takdirde, kayıpların oluşması kaçınılmaz bir sonuçtur. Bu kayıpların bir kısmı doğrudan bir kısmı ise dolaylı kayıpları içermektedir. Doğrudan kayıplar, aşınmış donatılar, bileşenler ve yapıların doğrudan değiştirilmesiyle ilişkili kayıplardır. Dolaylı kayıpların nedenlerini genel olarak sıralamak mümkündür. Ancak bu kayıpları reel maliyete yerleştirmek oldukça zordur. Bazı yaklaşımlarda bu maliyetlerin doğrudan kayıpların bir katı olacağını varsaymak güvenli bir yaklaşım anlamına gelebilir. Dolaylı kayıplara örnek olarak; korozyondan kaynaklanan kullanılan ekipmanların arızalanması nedeniyle planlanmamış üretim kaybı ve dolayısı ile kar kaybına yol açılmasıdır. Bakım işinin gerçek maliyeti en düşük düzeyde bile olsa, kaybedilen üretimin değeri daha önemli olabilir. Sıklıkla bu olay oluyorsa, bu ek maliyet genellikle ürünün maliyetine ilave bir kalem olarak yansıtılır (Schweitzer 2010).

2012 yılında ABD Federal Karayolları İdaresi (FHWA) geniş bir yelpazede sanayi'deki metalik korozyon ile ilgili yaptırdığı bir çalışmada; ABD'de doğrudan yıllık toplam korozyon maliyetinin Gayri Safi Yurtiçi Hasılanın (GSYH) % 3,1'ne eşdeğer 276 Milyar Dolar olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma içeriğinde ayrıntılı maliyet analizleri yanı sıra koruyucu korozyon kontrol stratejilerini de içeriyordu (Koch 2017).

NACE; 2016 yılında korozyon yönetiminin endüstrinin en iyi uygulamalarının oluşturulmasındaki rolünü incelemek ve değerlendirmek amacıyla Uluslararası Korozyonu Önleme, Uygulama Teknolojilerinin Ekonomik Önlemleri (İMPACT) çalışmasını ortaya koymuştur (Koch 2017).

Korozyonun küresel maliyetinin 2,5 trilyon ABD doları olduğu tahmin edilmektedir. Bu da 2013'ün küresel GSYH'sının %3,4'üne eşittir. Mevcut korozyon kontrol uygulamaları kullanılarak, korozyon maliyetinin %15 ila %35'i arasında bir tasarruf sağlanabileceği tahmin edilmektedir. Yani küresel bazda yılda 375 ile 875 milyar ABD doları arasında bir tasarruf sağlanabilir. Bu maliyetlerin genellikle bireysel güvenlik veya çevresel sonuçları içermediği belirtilmiştir. Zorunlu iş kapatmaları, kazalar, vb, çeşitli sanayi korozyon yönetimi eksiklikleri nedeniyle çok pahalı bir sonuç doğurabilir. Ancak uygun korozyon yönetimi yoluyla, önemli maliyet tasarrufunu gerçekleştirmenin mümkün olduğu belirtilmiştir (Koch 2017).

Yukarıdaki yaklaşımlara göre, ülkemizde ise, 2014 yılı GSMH'sının 1 749 782 Milyon TL olduğu dikkate alındığında 2014 yılı toplam korozyon kaybı 108,5 Milyar TL olarak tahmin edilebilir. Pek tabii ABD ve Türkiye'deki değişik sektörlerin korozyon göstergeleri aynı olmamakla birlikte yaklaşık 110 milyar TL yi bulan yıllık korozyon kaybının ürkütücü olduğu açıktır. Bilim ve teknolojinin imkânlarının doğru uygulanması ile bu kayıpları % 25–30 (yaklaşık 27–32,5 Milyar TL) azaltmak mümkündür. Bu rakamların boyutunu daha iyi kavramamız için 2014 yılı bütçesinde öngörülen Türkiye Cumhuriyeti Devletinin tüm kamu personel harcamalarının 110 Milyar TL olduğunu belirtmek yeterlidir (Çakır 1994; Çakır 2016). Ayrıca diğer bir karşılaştırma yapmak için 2019 yılı GSMH içindeki Ar-Ge harcamaları için ayrılan pay %1.06 (45 Milyar 954 Milyon TL) olarak ayrılmıştır (Anonim 2019).

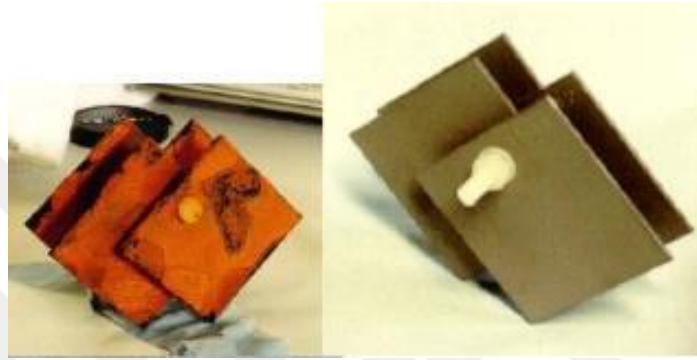
Yukarıda ifade edilen veri ve değerlendirmeler ışığında korozyonun ekonomi, sağlık ve güvenlik noktasında oldukça önemli bir konu olduğu görülmektedir.

2.1.3. Korozyon türleri

Korozyon kontrol altına alabilmek, önlemek ve dolayısıyla korozyon kaybını azaltarak ekonomik kazanımlar elde edebilmek için korozyon türlerini iyi bilinmesi daha yararlı olur. Bu anlamda, bir metal veya alaşım bulunduğu ortam koşullarının varlığı sonucunda farklı korozyon çeşitleriyle karşılaşabilir. Yani ortamın korozyona etkisi kimyasal ve elektrokimyasal tepkimelerden dolayı farklı durumlarda etkileri olabilmektedir. Korozyon hasarı birçok yönden oluşabilir. Örneğin; çatlama, güç kaybı, vb. Korozyona uğrayan metalin dış görünümü, mekanik dayanımı, süneklik azalması ve korozyondan etkilenen metal yüzeyinin genel görünümleri temel alınarak korozyon olayını çeşitlendirilmiştir (Yadla vd. 2012; Doruk 2014; Popov 2015). Bu anlamda öne çıkan çeşitleri olan Üniform, Galvanik, Çukur, Çatlak, Seçilme, Taneler Arası, Gerilmeli, Erozyon korozyonları incelenmiştir.

2.1.3.1. Üniform korozyon

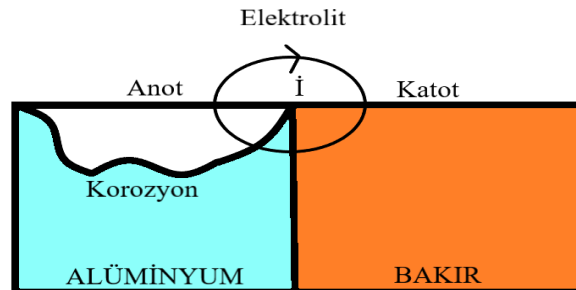
Metal yüzeyinin büyük bir bölümünün homojen olarak korozyona uğradığı durumdur (Şekil 2.1). Tercihli bir korozyon bölgesi olmadığı için hem katot hem de anot sabit bir bölgede oluşmamakta, bu da metal yüzeyinde üniform bir korozyona neden olmaktadır. En yaygın olarak görülen korozyon türlerinden biri olup, korozyon hızları, elektrokimyasal korozyon teknikleri ve ağırlık kaybı ile ölçülebilir. Diğer korozyon türlerine kıyasla laboratuvar koşullarında tespit edilebildiği için daha az tehlikeli bir korozyon türüdür. Genellikle asidik veya kuvvetli alkali çözeltilerde oluşur. Bu korozyonda metal kalınlığı her noktada aynı düzeyde incelir. Bu korozyon türü çeşitli koruma yöntemleri (kaplamadaki krom miktarının artırılması ve molibden ilavesi) uygulanarak kontrol etmek mümkündür (Popov 2015).



Şekil 2.1. Üniform korozyon (Yadla vd. 2012)

2.1.3.2. Galvanik korozyon

İndirgenme potansiyelleri birbirinden farklı olan iki metalik malzemenin bir arada bulunması ve elektrokimyasal korozyon ortamının oluşması nedeniyle ortaya çıkan korozyon türüdür. Temasta aktif olan metal anot, soy metal ise katot işlevi görerek aktif metalde korozyona neden olur (Şekil 2.2). Bakır ile alüminyum bir arada oluşu ve teması durumunda bakırdan dolayı alüminyum korozyona maruz kalacaktır. Bu durumu göz önüne alarak; sistem dizaynlarında önlem almak gereksinimi karşılanmış olur (Popov 2015; Yadla vd. 2012).



Şekil 2.2. Galvanik Korozyon (Yadla vd. 2012)

2.1.3.3. Çukur korozyonu

Çukurlaşma korozyonu, malzemede boşluklar veya "delikler" üretilen lokalize bir korozyon şeklidir. Bu tür korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Çukurlaşma, tek tip korozyon hasarından daha tehlikeli olarak kabul edilir. Çünkü algılanması, tahmin edilmesi ve tasarlanması daha zordur. Çukurlaşma korozyonu (Şekil 2.3) ağızları açık (ortaya çıkarılmış) veya korozyon ürünlerinin yarı geçirgen bir zarı ile kaplanmış çukurlar üretebilir. Çukurlar yarım küre veya fincan şeklinde olabilir (Popov 2015; Yadla vd. 2012).



Şekil 2.3. Metalin Çukurlaşma Korozyonu (Yadla vd. 2012)

2.1.3.4. Çatlak korozyonu

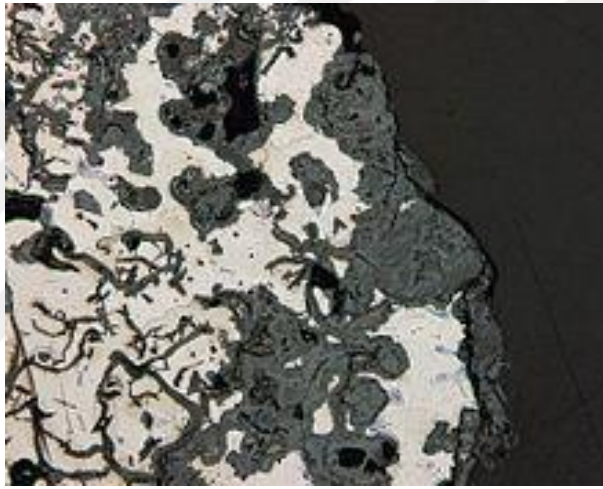
Çatlak korozyon, korozif saldırının lokalize bir şeklidir. Çatlak korozyonu, iki metal yüzey arasındaki dar açıklıklarda veya boşluklarda; metal ve ametal yüzeyler arasında meydana gelir (Şekil 2.4). Bir konsantrasyon hücresi ile yarığın oksijeni tükenir. Çatlak (mikro çevre) ve dış yüzey (toplu ortam) arasındaki bu fark yarığın anodik bir karakterini verir. Bu da çatlakta son derece aşındırıcı bir duruma katkıda bulunabilir. Bazı yarık örnekleri; flanşlar, tortular, pullar, yuvarlanmış boru uçları, dişli bağlantılar vb (Popov 2015; Yadla vd. 2012).



Şekil 2.4. Çatlak Korozyonu (Yadla vd. 2012)

2.1.3.5. Seçimli korozyon

Metalik alaşım içinde bulunan elementlerden veya fazlardan bir tanesinin öncelikli olarak korozyona uğraması “seçimli korozyon” olarak adlandırılır (Şekil 2.5) . Bu tür korozyon olayının en tipik örneklerinden bir tanesi pirinç alaşımını oluşturan bakır ve çinko elementlerinden, galvanik seride daha aktif durumda bulunan çinko elementinin öncelikli olarak korozyona uğramasıdır. Yine altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisine daldırıldığında gümüşün çözündüğü ve geriye kalan alaşımın altın içeriği bakımından giderek zenginleştiği görülür. Bu tür korozyonda malzemenin dayanımı azalır. Korozyona karşı direnç katmak amacıyla yapılan element ilavelerinin bir yandan pirinç alaşımlarının korozyon dirençlerini artırırken diğer yandan istenen mekanik özellikleri sağlayabilmeleri önem taşımaktadır. Kullanılacak katkı maddeleri belirlenirken dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta ise bu maddelerinin çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olmayan elementler ve/veya bileşikler arasından seçilmesidir (Popov 2015; Yadla vd. 2012).



Şekil 2.5. Seçimli Korozyon (Yadla vd. 2012)

2.1.3.6. Taneler arası korozyon

Taneler arası korozyon bazen "kristaller arası korozyon" olarak isimlendirilir. Taneler arası korozyon birçok endüstri için çok önemli ve bir metalin tane sınırları boyunca dar bir yolun tercihen aşındığı lokalize bir saldırıdan oluşur. Çekme gerilmesi varlığında, tane sınırları boyunca çatlama meydana gelebilir Bu tür korozyon mekanik özellikler üzerinde aşırı etkilere yol açarak mukavemet ve süneklik kaybına yol açabilir (Şekil 2.6) (Yadla vd. 2012).



Şekil 2.6. Taneler Arası Korozyon (Yadla vd. 2012)

2.1.3.7. Gerilmeli korozyon

Korozyon türleri içinde en tehlikeli türlerden biri de gerilmeli korozyon çatlamasıdır. Bu tür, korozif ortamlardaki mekanik gerilmeler sonucunda oluşur. Bunun için malzemeye çekme ya da basma yönünde gerilme uygulanması hâlihazırda çatlak başlangıcının mevcudiyeti ve korozyonu destekleyen bir elektrolit ile sürenin olması gerekmektedir. Genellikle aktif metal ve alaşımlarında ani ve beklenmedik hasarlara neden olan korozyon türüdür. Gerilmeli korozyon bir malzeme üzerindeki etkisi genellikle kuru çatlama ile o malzemenin yorulma eşiği arasında düşer (Şekil2.7) (Popov 2015; Yadla vd. 2012).

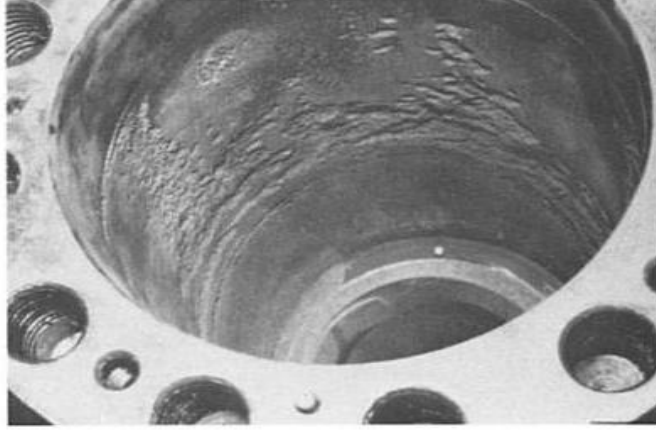


Şekil 2.7. Paslanmaz Çeliğin Gerilme Korozyonu Çatlaması (Popov 2015)

2.1.3.8. Erozyon korozyonu

Çarpma, sürtünme ve gerilme gibi mekaniksel ve hareketli akışkan ve akışkan içindeki aktif bir metal bileşenin mevcudiyetinde erozyon ve aşınmayı içeren birleşik

bir olay anlamına gelir (Şekil 2.8). Bu da metal kaybının hızlanmasına sebep olur. Daha açık bir anlatımla; korozif bir sıvı ile metal yüzeyi arasındaki bağıl hareket nedeniyle bir metaldeki bozulmadır. Gemi pervanelerinde, sıvı ve gaz pompalamalarının yapıldığı boru hatlarında görülebilir(Yadla vd. 2012).



Şekil 2.8. Erozyon Korozyonu (Yadla vd. 2012).

2.1.4.Korozyondan korunma yöntemleri

Korozyon korunması ve metal ile alaşımların kontrolündeki bilimsel-teknolojik çalışmalar dünyada önemli düzeyde yapılmaktadır. Doğrudan ve dolaylı korozyonun maliyeti çok büyük olup bu kayıpların önemli bir kısmı uygun korozyon kontrolü ve izleme ile önlenabilir. Genel olarak, korozyon aşağıdaki uygun modifikasyonlarla önlenabilir (Schweitzer 2010; Bacic vd. 2016)

2.1.4.1. Malzeme seçimi

Yukarıda bahsedilen korozyonun GSMH içindeki etki oranını azaltmak, çevreye ve rezerv kaynaklara katkıda bulunmak için farklı yaklaşım, yöntemler bilimin ve araştırmacıların hep gündeminde olmuştur. Bu anlamda öne çıkan ilk önlemin nüvesini malzeme seçimi oluşturur. Kuşkusuz korozyonu tamamen yok etmek mümkün değildir. Ancak azaltmanın bir takım yöntemlerinin varlığı mevcut olup bu kapsamda, korozyon kayıp oranını ilk adımı çevresel koşullara uyum sağlayabilecek metal ve alaşımların tercih edilmesi olmalıdır. Örneğin farklı korozif ortamlar için tercih edilen malzemeler vardır (Schweitzer 2010; Bacic vd. 2016).

Korozyon ortamları denince öncelikle hava, deniz suyu ve endüstriyel atmosferi anmak gerekiyor. Havanın en önemli etkenlerini oksijen ve nem oluşturur. Bunlara ilaveten çözeltiler, alkaliler, asitler, erimiş tuzlar ve diğer inorganik çözücüler de korozyona neden olan ortamlardır. Bazı paslanmaz çelikler, Al, Cu ve dökme demirler tatlı su ortamında kullanmak, diğer korozif ortamlara göre daha uygundur (Schweitzer 2010; Bacic vd. 2016).

2.1.4.2. Tasarım

Korozyonu önlemenin bir diğer önemli yolu ise kullanılan sistemin tasarımıdır. Bunun için mekanik dayanım gücü, ekonomisi ve korozyona direnci de göz önüne alınır. Bu nedenle, kurulan sistemin mekanik dizaynı malzemenin yapısı ile uyumluluğu oldukça önemlidir. Birden fazla malzemenin kullanılması durumunda ise, galvanik davranışları birbirine çok yakın olan malzemelerin bir arada kullanılması korozyonu önlemede en önemli bir tedbirdir. Ayrıca tasarlanan sistemlerde herhangi bir birikimin olmaması da önemlidir. Örneğin suyun bir kazandan tahliye edilmemesi durumunda korozyon için uygun bir ortamın doğmasına neden olur (Schweitzer 2010; Bacic vd. 2016).

2.1.4.3. İnhibitör kullanımı

Korozyonu önlemek için başvuru alan uygulamalardan biri de inhibitör kullanımıdır. İnhibitör, korozyon ortamına düşük konsantrasyon düzeyinde ilave edildiğinde metalin bulunduğu ortam ile tepkimelerini yoğun bir şekilde kontrol eden, etki oranını düşüren veya tamamen yok eden kimyasal geciktirici katalizörlerdir (Amitha ve Basu 2012). Bu anlamda çok sayıda inhibitör vardır:

Adsorpsiyon tipi inhibitörü: Metal yüzeyinde adsorbe ve metal çözünmeleri ve indirgenme reaksiyonlarını bastıran organik bileşiklerdir. Metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma işlevini görürler. Çoğu durumda, adsorpsiyon inhibitörleri hem anodik hem de katodik süreçleri etkilerler (Amitha ve Basu 2012).

Hidrojen evrimi zehirleri: Bu maddeler asit çözeltilerinde çok etkilidir ancak oksijen indirgenmesinin ve diğer indirgenme süreçlerinin kontrol edicisi katodik reaksiyonlarda olduğu ortamlarda etkisizdirler (Amitha ve Basu 2012).

Aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdaki uzaklaştırma: Bu maddeler çözeltiden aşındırıcı reaktif çıkararak hareket eder. Örneğin, sulu çözeltiden çözülmüş oksijeni uzaklaştıran sodyum sülfid ve hidrazin. Bu inhibitörler oksijeni azaltma korozyon kontrolü katodik reaksiyonun olduğu çözümlerde etkili çalışır, ama güçlü asit çözeltilerde etkili olmazlar (Amitha ve Basu 2012).

Oksitleyici: Kromat, nitrat ve ferrik tuzlar gibi birçok sistemde inhibitör görevlerini yerine getirirler. Genellikle demir ve paslanmaz çelik gibi aktif pasif geçişler gösteren metal ve alaşımların korozyonunu inhibe etmek için kullanılırlar (Amitha ve Basu 2012).

Buhar faz inhibitörleri: Bunlar organik adsorpsiyon tipi inhibitörlere çok benzer ve çok yüksek buhar basıncına sahiptirler. Bu malzemeler metal yüzeyi ile doğrudan temas edilmeden metalin atmosferik korozyonunu engellemek için kullanılır (Amitha ve Basu 2012).

2.1.5. Koruyucu kaplamalar

Ilıman ortamlarda yüksek nem nedeniyle çeliğin zayıf korozyon direncinden dolayı kaplanması (galvanizleme) ile yüzey ön işlemlerinin yapılmasını gerektirmiştir. Bu ön yüzey işlemleri; kromatlar, fosfatlar ve boya astarları vs. gibi dönüşümlerini içermiştir. Bu modifikasyonlar yapışma ve korozyon korumasını iyileştirmek için kritik öneme sahip olup, birçok astar kaplamalar elektrolize maruz kaldıktan sonra yapışma mukavemetlerinin bozulması nedeniyle kaplama kalitesi dayanım süresi bakımından yapılan bazı işlemler başarılı olmadığı görülmektedir (Kunud vd. 2016).

2.1.5.1. Metalik kaplamalar

Metalik bir yüzeyi korumak amacı ile üzerine kaplanan metal, ya bu metale göre ortama daha dayanıklı soy bir metaldir veya bu metali korumak için nitelikli kendisi tercihli olarak çözünen ve kapladığı metalin çözünmesine engel olan bir metaldir. Yani daha aktif özelliğe sahiptir. Şiddetli darbe, aşınma veya yüksek sıcaklıkların malzeme seçiminin bir parçası olduğu durumlarda; metalik kaplamaların kullanımı dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte, bu durumun bir elektrolit varlığındaki fonksiyonu için, altlık ile metal kaplama arasında herhangi bir galvanik uyumsuzluğun olup olmadığının göz önüne alınması gereksinimi zorunluluk arz eder (Roberge 2019).

Yapılan kaplamalarda gözenekli bir bir durum oluşursa, iyi bir kaplamadan söz edilemez. Zira oluşan bu gözeneklerden zamanla çatlaklar meydana gelir ve bu da ciddi sorunlara neden olabilir. Yüzey kaplamaları için farklı metaller kullanılabilir. Ancak en tanınmış metal çinkodur. Çinkonun ileri kimyasal ve mekanik nitelikleri kaplamalarda tercih edilmesini sağlamaktadır. Bu özellikleriyle, gelişmiş korozyon direncine sahip olduğu bilinmektedir. Bu özelliği ile birkaç önemli düzeyde kullanılan malzeme üzerinde güçlü korozyon direnci oluşturur. Örneğin çinko kaplamaları denizel ortamlarda çeliği korumak için yoğun bir şekilde kullanılır. Çinko demirden daha pahalı olduğundan ve taban çeliği onu korumak adına feda edildiğinden, çinko elektriksel koruma sağlamanın yanı sıra, çelik için bir antikorozyf olarak kullanılmaktadır. Metal kaplamaların ömrü, organik kaplamalara kıyasla daha uzun olmasına karşın daha pahalıdır. Metal kaplama yöntemleri şunlardır: elektrikle kaplama, elektriksiz kaplama, sıcak daldırılmış galvanizleme, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme vb. şeklindedir (Revie 2008).

2.1.5.2. İnorganik kaplamalar

İnorganik kaplamalar, elektrik yardımı ile veya elektrik yardımı olmadan kimyasal işlemle üretilir ve aralarında su altında sertleşebilen hidrolik çimento, seramikler, killer, cam, karbon, silikatlar ve diğerleri gibi çok sayıda malzeme sınıfını içerir. İnorganik kaplamalar üretmeye yönelik bazı işlemler, metal yüzey katmanını koruyucu bir metalik oksit filmine veya doğal oksit filminden daha iyi korozyon direncine sahip olan ve boyalar gibi ek koruma için etkili bir temel sağlayan bileşiğe dönüştürebilir. Bazı durumlarda, bu uygulama ürünlerini boyamadan önce bir hazırlık aşaması da olabilir. Isıya ve aşınmaya karşı organik kaplamalardan çok daha fazla dayanıklıdır. Ancak bu kaplamalar sert olmalarına karşın darbeye dayanıklı

olmadıklarından kırılıgandır. Isı ve aşınmaya karşı organik kaplamalardan çok daha fazla dayanıklıdır (Pierre 2008).

2.1.5.3. Organik kaplamalar

Genel anlamda organik kaplamalar, metallere, polimerler veya kompozitlere tatbik edilen ince koruyucu tabakalardır. Buradaki en önemli işlevleri; tatbik edilen malzemenin yüzeysel niteliklerinin geliştirilmesi ve çevresel koşulların olumsuz etkileşimlerinden korunmasıdır. Bu tür organik kaplamalar sayesinde; oksijen, su ve iyon geçişleri engellenip, bariyer oluşturarak yüzey koruma sağlarlar. Kuşkusuz bu koruma devinimi sınırlı olup, oksijen ve suyun geçişini bir dereceye kadar engelleyebilir. Bazı organik kaplamalar, metallerin fiziksel ve kimyasal faktörlere karşı önemli düzeyde dayanıklı olmasına katkı sağladığı gibi, estetik bir takım sorunlara da yararlı olur. Kuşkusuz bu tür kaplamaların etkisi; sistemin mekanik özelliklerine, kullanılan engelleyicilerin türlerine, yoğunluklarına ve uygulamadan önce kullanılan ön işlemler malzemenin yüzeyine yapışması ile yakından ilişkilidir.

Bu kaplama çeşidi birden fazla tabakalardan oluşur. Bunun yararı her tabaka için özel koruma sağladığı gibi, kaplama kalınlığına da katkı verir. Katkı maddeleri; pigmentler, çözücüler ve bağlayıcı gibi ana bileşenleri kapsar (Schweitzer 2006; Tracton 2005).

Bağlayıcılar: Bağlayıcıların temel işlevleri, boya tabakaları ve yapısının kohezif gücü ile devamlılığını yükselten bileşendir (Simoes 2015). Bunun için polimerik olan ve olmayan organik moleküller bağlayıcılar olarak işlev görebilirler. Buna karşın, anılan bağlayıcıların büyük moleküllü yapısından dolayı, yüzeylerde sert ve katı bir tabakanın oluşması kaçınılmazdır. Öte yandan küçük moleküllü bağlayıcıların kullanılması; zorluğunun yanında uygun sertlik oluşumunu sağlamayabilir. Bunun için katkı maddelerinin ilavesi ve fırınlanmasına gereksinim duyulur. Diğer yandan polimerik olmayan bağlayıcılar ise ultraviyole ışınlarının kullanım ile sertleştirilir. Ekseriyetle kullanılan bağlayıcılar şunlardır: Oleoreçine, alkidler, amino reçine, fenolik reçine ve epoksi reçinelerdir (Wicks vd. 2006; Lambourne ve Strivens 1999; Goldschmidt ve Streitberger 2007).

Pigmentler: Pigmentler esasen boya ortamında çözünmeyen ve sonuç olarak bir dispersiyon tekniği ile karıştırılması gereken kuru tozlardır. Doğal olarak oluşan halka minerallerden yapay organik bileşiklere kadar değişir. Pigmentler, koruyucu kaplamaların etkili kullanımı için gerekli olan çeşitli özelliklere katkıda bulunur. Aynı kaplama içinde birkaç farklı pigment kullanılabilir, bunların tümü kaplama gibi önemli işlevleri yerine getirmek için genel özelliklere katkıda bulunur (Roberge 2019).

Çözücüler: Çoğu kaplama, birden fazla çözücü ile ve nadiren tek bir çözücü ile yapılır. Çözücü seçimi viskoziteyi, akış özelliklerini, kuruma hızını, püskürtme ve fırçalama özelliklerini ve parlaklığı etkiler. Koruyucu kaplamalar için evrensel bir çözücü yoktur, bir sistemdeki en iyi çözücü genellikle diğeri için pratik değildir. Örneğin asfaltlar, hidrokarbonlar tarafından kolaylıkla çözünebilir, ancak alkollerde çözünmezler. Kaplamalarla ilgili en ciddi sorunlardan biri yanlış çözücü seçimidir, çünkü kaplamanın sertleşme ve yapışma özelliklerini ciddi şekilde etkileyebilir (Roberge 2019).

2.1.6. Korozyon mekanizması

Korozyonun doğasında elektrokimyasal yöntemlerle oluşan tepkimeler vardır. Tepkimeler metal yüzeyinde veya metal/çözelti ara yüzeyinde oluşur. Ekseriyetle bu tepkimeler Altın (Au), Platin (Pt), İridyum (İr) ve Paladyum (Pd) gibi soy metaller istisna edilirse, termodinamik kararsızlığı neticesinde veya bir takım dış akımların etkisiyle ilerlemesinde meydana gelen potansiyel farkla oluşmaktadır (Gerengi 2008).

Elektron verme (yükseltgenme) ve elektron alma (indirgenme) şeklindeki alış-veriş için oluşan tepkimeler elektrokimyasal tepkimeler olarak isimlendirilir. Metalin iki bölge veya nokta arasında bu tepkimelerin oluşabilmesi için mutlaka elektriksel ve elektrolitik temas ile potansiyel farkın mevcut olması şarttır. Bu tip reaksiyonlarla meydana gelen korozyon; su, atmosfer ve toprak bünyesinde oluşanlara örnek teşkil ederler. Tepkimelerin sonucunda korozyon hücresinin meydana gelebilmesi için mutlaka sulu bir çözelti, yeterince negatif potansiyele sahip bir anot ve anottan daha pozitif potansiyele sahip bir katot olması şarttır. Bu çerçevede aktif olan yüzeyde anot tepkimesi, daha soy olan yüzeyde ise katot tepkimesi meydana gelir. Kısaca korozyon mekanizmasının temelini teşkil etmektedir (Lazzari ve Pedferri 2018).

2.1.6.1. Elektrokimyasal süreçler

Bir metalin korozyonu, metal yüzeyinin agresif ortam şartlarıyla birleşmesi sonucunda oluşan korozyon ürünleridir. Ortam bir elektrolit (sulu veya ıslak korozyon), korozyon reaksiyonu, iki elektrokimyasal reaksiyonun toplamı olup: bu metalin oksidasyonu ile oluşan anodik bir işlem ve bir indirgeme reaksiyonu olan katodik bir işlem, tipik olarak oksijen veya hidrojen iyonu indirgenmesidir (Lazzari ve Pedferri 2018).

Örneğin demirin durumunda, anodik reaksiyon şu şekildedir:



Elektronların bulunduğu yerlerde; bu elektronlar katodik reaksiyonla, örneğin oksijenle, alkalinite üretimi ile alınır:



veya asidik bir çözelti durumunda, asitlik tüketimi ile (yani, alkalinite üretimi) hidrojen iyonları ile:

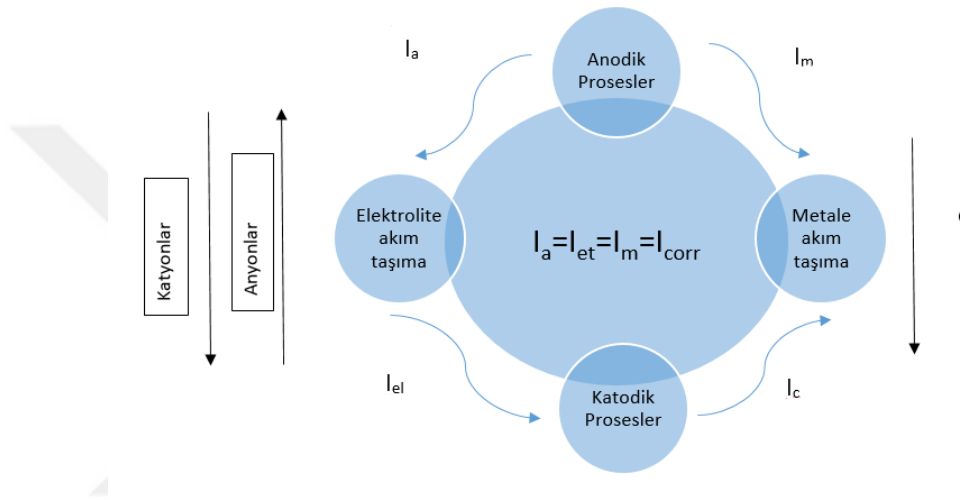


Şeklinde olur. Yukarıdaki reaksiyonlara ek olarak, korozyon süreci, ayrıca iki başka işlemi gerektirir: (1) Metaldeki elektronlar anot alanından (elektronların elektron yaydığı) katot bölgesine (elektronların tüketildiği yer); elektron akışı geleneksel yön, normal akım yönünün tersidir (çünkü elektron yükü negatiftir) (2) Elektrolit içindeki akım, iyonların anottan katot bölgesine taşınması yoluyla akar (dolaşır). Pozitif iyonlar

ve negatif iyonlar aynı yöndedir. Kısaca, korozyon süreci Şekil 2.9' da gösterildiği gibi seri olarak dört işlemi içerir (Lazzari ve Pedferri, 2018).

Bu dört süreç aynı oranda gerçekleşir. Aslında, (a) anodik reaksiyon tarafından salınan elektron sayısı, yani metal yüzeyde değiştirilen anodik akım I_a , (b) katodik reaksiyon tarafından tüketilen elektron sayısı, yani katodik akım, I_k (c) metalin içinde katottan anodik bölgeye, I_m 'e akan akım ve (d) son olarak elektrolit, I_{el} içinde dolaşan akım aynı şekilde olmalıdır:

$$I_a = I_b = I_c = I_m = I_{el} = I_{corr} \quad (2.4)$$



Şekil 2.9. Korozyon işleminin elektrokimyasal mekanizması (Lazzari ve Pedferri 2018)

Anodik Proses: Demir > Oksidasyon ürünleri + Elektronlar (metal fazda)

Katodik Proses: Oksijen + Su + Elektronlar (metal fazda) Alkalinite

Elektrolitte iyonik akım: Katyonlar akım yönünde, anyonlar ise ters yönde hareket

Metaldeki elektronik akım: Elektronlar serbest bırakıldıkları anottan katoda hareket

Bu ortak akım akışı I_{corr} , elektrokimyasal birimlerde korozyon hızını ölçer. Bir elektrokimyasal reaksiyon, kimyasal türlerin (nötr moleküller veya iyonlar) ve elektronların katılımını ifade eder. Bunlar, metalde serbest elektronlar sağlayan anodik reaksiyonlar olarak adlandırılan oksidasyon reaksiyonları ve bu elektronları alan katodik reaksiyonlar adı verilen indirgeme reaksiyonlarıdır. Anot ve katot terimlerinde, anot oksitleyici bir elektrottur ve akım anottan elektrolite akar. Katot, indirgeyici etkiye sahip bir elektrottur ve akım katoda elektrolitten girer (Lazzari ve Pedferri 2018).

2.2. Sol-Jel Yöntemi

İnorganik bir ağın sentezi için, uygun bir çözücü ortamda asgari oda sıcaklığında kimyasal bir tepkime sonucunda yapılan bir işlem olarak tanımlanabilir. Bahsedilen ağ, buhar veya erime gibi yüksek sıcaklık işlemleri kullanılarak da yapılabilir. Bu yöntemin işlemi, bir çözeltiden kristalleşme işleminin aksine şekilsiz bir ağ oluşturulması

anlamı da çıkarılabilir. Sol-jel yönteminde kolloidal fazdaki çözeltilerin jelleşmesi ve katı bir durumun oluşmasını kapsayan uygulamaların bütün safhaları vardır. Sol-jel tepkimesinde kolloidal çözelti “Sol” üzerinden ekseriyetle iki fazla “Jel” durumuna dönüşüm gerçekleşir. Prosesdeki tüm bileşenlerin seçimi ve kimyasal tepkime şartlarının parametreleri ile elde edilecek son ürünün nitelikleri kontrol altında olmalıdır (Schmidt 1988). Bu yöntemde kolloidal teneciklerinin çapı 1-100 nm arasındaki büyüklükte olan ve sıvı içerisindeki dispersiyon durumuna “Sol”; aynı sıvı içinde birbirine bağlı mikrondan daha küçük boyutlarda gözeneklere sahip ve aşağı-yukarı 1µm ’den büyük ağ yapısındaki maddelere ise “Jel” denmektedir. Bu yapıda moleküler bağlarla birbirine bağlanıp, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunduran ağsal şeklinde dokuları yapılandırılır. Bu şekildeki oluşumda sıvı ortamındaki moleküllerin birleşmesi sonucunda meydana gelen ve akıcı olmayan bir faz oluşumunun meydana gelmesi sağlanır (Pierre 1998).

2.2.1. Sol-Jel kimyası

Sol-Jel kimyasının ana ilişkisini nukleofilik reaksiyonlar oluşturur. Öncül maddelerinde daha çok alkositler yer alır ve bunların hidroliz, kondenzasyon ve kompleksleşme gibi sol-jel tepkimelerine karşı, kimyasal davranış; metal atomunun elektronegatifliğine, koordinasyon sayısına ve kullanılan alkoksit grubunun sterik engeliyle doğrudan ilgilidir. Örneğin silisyum alkoksitlerinin tepkimeye girmeleri yavaştır ve bu nedenle, silisyum alkoksitlerinin hidroliz ve kondenzasyon tepkime hızları bir asit veya baz katalizörle ya da nukleofilik aktivasyonla arttırılır. Buna karşın, metal alkoksitleri genellikle tepkimelere daha fazla eğilimlidir (Ti ve Zr alkoksitleri gibi). Yine metal alkoksitlerinin hızlı olan kondenzasyonlarını kontrol edebilmek için, Sol-Jel tepkimelerinden önce uygun bir organik grupla kompleksleştirilmesine gereksinim duyulur. Bu işlem sayesinde, yeni elde edilecek materyallerin şekillendirilmesine de zemin sağlanır (Livage 1992).

2.2.2. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler

Sol-jel yönteminde; başlangıç malzemesi (alkoksitler), çözücü (alkoller) ve katalizörler kullanılarak Sol hazırlanır (Klein 1998).

2.2.2.1. Alkoksitler

Alkoksitler, metal organik bileşikler olup, metal-oksijen-karbon bağları içerirler. Alkoksitleri temsil etmek için genellikle $M(OR)_x$ formülünü kullanılır. Bu bileşende; O oksijeni, M kaplanacak metal malzemeyi, R ise herhangi bir alkil grubunu (CH_3 -metil, C_2H_5 -etil gibi) ve x, metal değerine bağlı olarak valans durumunu temsil etmektedir. Metal alkoksitler yüksek oranda elektronegatif OR grupları içerdiğinden, reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksitler, zayıf asit, su veya alkolle kolayca reaksiyona girdikleri için en yaygın kullanılan başlangıç bileşikleridir (Jones 1989; Brinker ve Sherer 1990; Klein 1998; Turhan 2000).

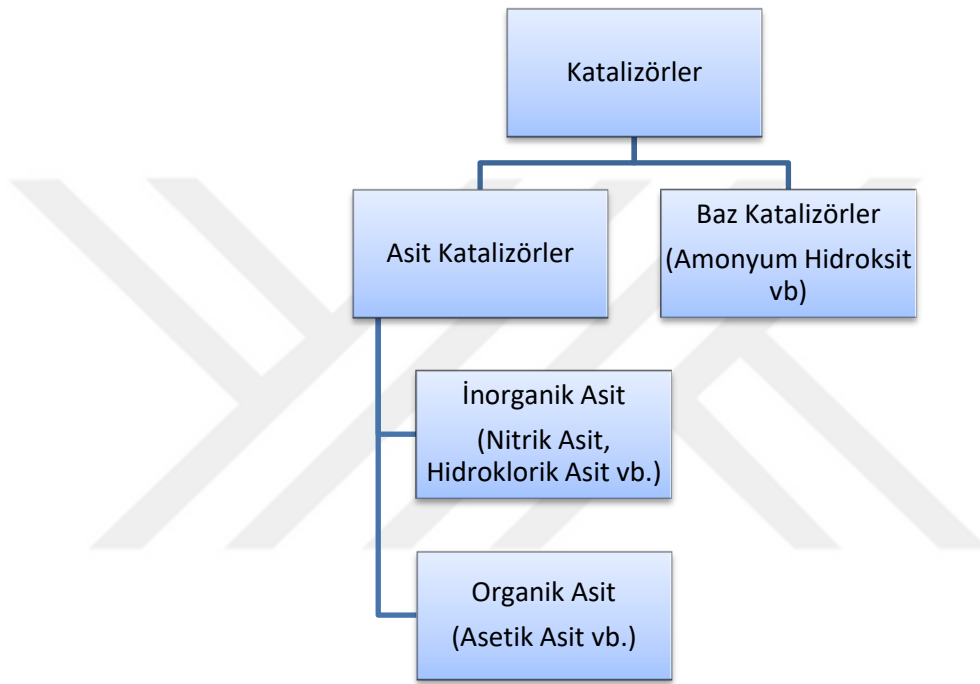
2.2.2.2. Alkoller

Alkol OH gruplarının alkil gruplarına veya diğer moleküllere eklenmesiyle üretilen moleküller, olarak adlandırılır. $C_nH_{2n} + 1OH$ genel bir yapıya sahip olup, sayısı

değiştirilerek farklı alkoller oluşur. n ; değeri 1 olduğunda CH_3OH metanol, 2 olduğunda $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etanol, 3 olduğunda $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ propanol olarak adlandırılır. Alkol, sol-jel işleminde bir çözücü olarak kullanılır ve metal oksitlerle reaksiyona girerler (Klein 1998; Brinker and Sherer 1990; Turhan 2000).

2.2.2.3. Katalizörler

Hiçbir reaksiyona katılmayan, ancak reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Asitler veya bazlar sol-jel yönteminde geniş anlamda katalizör olarak kullanılırlar. Katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 2.10'da gösterilmiştir:



Şekil 2.10. Katalizörlerin sınıflandırılması (Toygun vd. 2013)

2.2.3. Sol-Jel kimyasında gerçekleşen reaksiyonlar

Sol'ün hazırlanmasında iki ana reaksiyon olur. Bunlar hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

2.2.3.1. Hidroliz reaksiyonu

Sol-jel yönteminde ilk olarak saf haldeki başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri elde edilir. Hidroliz işlemi alkoksit su eklenmesi ile gerçekleşir (Toygun 2013).

Hidroliz reaksiyonu ise şu şekildedir;

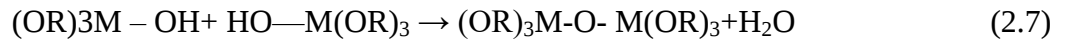


Bu reaksiyondaki ROH, bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR gruplarının OH olana kadar devam edebilmektedir. Alkol ve su yeterli seviyede olursa hidroliz reaksiyonu şu şekilde olacaktır. (Evcin 2006).

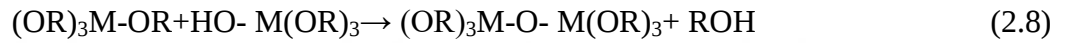


2.2.3.2. Kondenzasyon reaksiyonu

Hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanır.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa reaksiyon;



Şeklinde gerçekleşir. Reaksiyon sonucu çıkan ürünler, hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek kondenzasyon reaksiyonu meydana gelir (Livage 1997). Şekil 2.11’de görüldüğü gibi çözeltinin farklı prosesleri ile malzemelerin değişik formları oluşturulabilir.

2.2.3.3. Jelleşme

Jelleşme; çözeltinin akışkanlığı aniden kaybolur ve elastik bir yapı haline gelir. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucu jelleşmenin meydana gelmesi, reaksiyonun hızına ve şekline bağlı olup, mikro yapısı kontrol edilebilir. Bu işleme kısaca jelleşme denir. Jeller arasındaki bağ zayıf veya güçlü kuvvet, zayıf jel veya güçlü jel olarak ikiye ayrılabilir (Toygun 2013). Ayrıca jel, mikron boyutunda birbirine bağlanmış viskoelastik bir madde olarak da tanımlanabilir. Sollerin düşük sıcaklıklarda jelleşmesiyle kaplamalar, lifler ve hacimli şekiller de oluşturulabilir (Evcin 2006).

2.2.3.4. Yaşlandırma

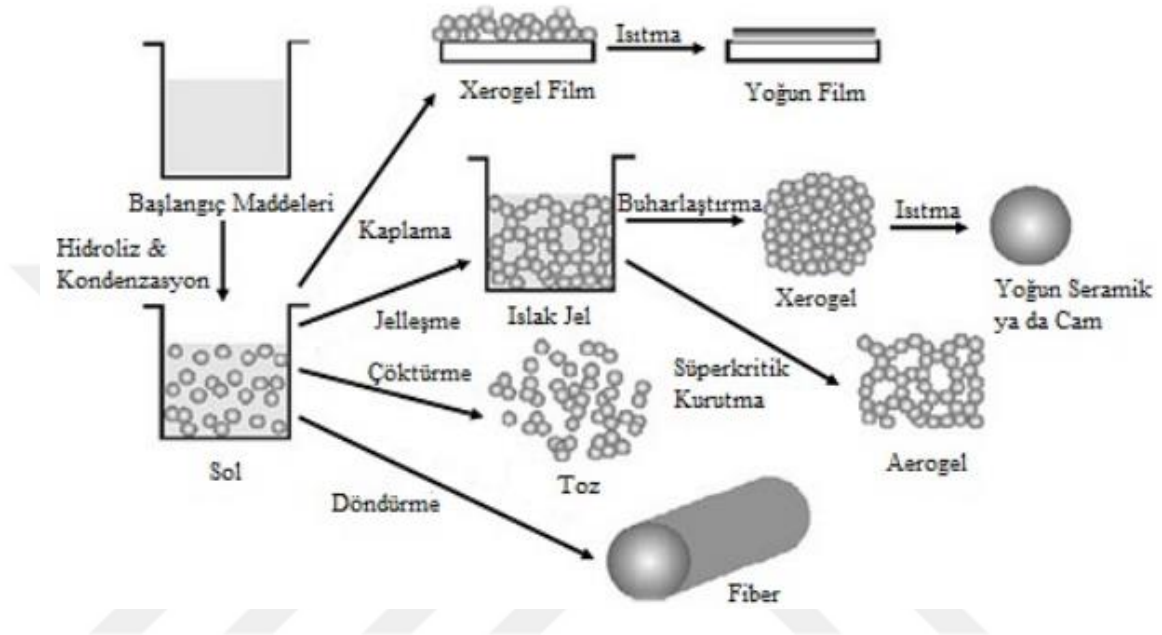
Yaşlanma; sol-jel yönteminde jelleşmeden sonraki aşama olup yaş jeli uzun süre nemli tutma ve içindeki kimyasal reaksiyonu stabilize etme süresine yaşlanma denir (Toygun 2013).

2.2.3.5. Kurutma

Kurutma; sol-jelin en kritik aşamalarından biri ve kurutma işlemi sırasında kaplanan numunenin üstündeki çözücü yok edilir. Kurutma, kılcal basınç ile kontrol edilir. Bu basınç nedeniyle jelde küçülme meydana gelir. Gözeneklerdeki kılcal basınçtaki bu değişiklik mekanik hasara neden olabilir. Kurutma aşaması sırasında, daha büyük deliklerin bazıları boş kalırken, daha küçük delikler çözücü tarafından ıslatılabilir. Son ürün, gözenekli cama benzeyen, xerogel adı verilen bir katıdır (Toygun 2013).

2.2.3.6. Sinterleme

Sinterleme; ara yüzey enerjisine eşlik eden bir yoğunlaştırma işlemidir. Bu, malzemelerin viskoz akış veya katı ve gaz fazları arasındaki difüzyon yoluyla hareketidir, yüzey alanını azaltır ve gözenekleri kısmen ortadan kaldırır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda bile itici kuvvet sinterleme için yeterlidir (Toygun 2013).



Şekil 2.11. Sol-jel teknolojisi ürünleri (Toygun vd. 2013)

Bu işlem sayesinde, homojen inorganik oksit malzemelerden, yüksek sıcaklıkta erime olmadan oda sıcaklığında istenen özelliklere sahip (sertlik, optik şeffaflık, kimyasal direnç, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) cam elde edilebilir (Brinker and Sherer 1990). Aynı şekilde Sol-jel işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilerek, çeşitli şekil ve boyutlarda farklı ürünler elde edilebilir. Bu işlevi sayesinde anılan teknoloji giderek daha fazla bilimsel ve mühendislikte uygulanabilir hale gelmiştir (Li vd. 2004; Aurobind vd. 2006).

2.2.4. Sol-Jel kaplama metodu ve uygulamaları

Sol-jel kaplamalar, güneş pilleri, ultraviyole ışın filtreleri, süper iletken filmler, nem koruması amaçlı optik camların üretilmesi vb. uygulama alanlarına sahiptirler (Palalı 2005; Esen 2017).

Sol-jel yöntemi ile kaplanacak metal, cam vb. altlık malzemeler öncelikle kimyasal temizleme işlemine tabi tutulur ve ardından hazırlanmış çözelti ile kaplanırlar. Altlık numuneleri atmosfer ortamında hidroliz olduktan sonra yoğunlaşır ve ısıtma işlemi uygulamasının ardından yoğunlaşma sağlanır.

Sol-jel kaplamalar üç temel yöntem ile üretilirler. Bunlar:

1. Döndürerek kaplama
2. Daldırarak kaplama
3. Püskürterek kaplamadır.

2.2.4.1. Döndürerek kaplama

Bu kaplama, üretimde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu yöntem, neredeyse mükemmel homojenlikte yarı iletken oksitlerin hazırlanması, malzemelerin istenen stokiometrik oranda üretilmesine olanak sağlaması ve üretilen malzemelerin film üretim sürecinde çok yüksek saflık ve parametrelerin kontrol edilebilirliğine sahip olması gibi nedenlerinden dolayı önemli avantajlara sahiptir. Sol-jel döndürerek kaplama işlemi Şekil 2.12'de gösterilmektedir.

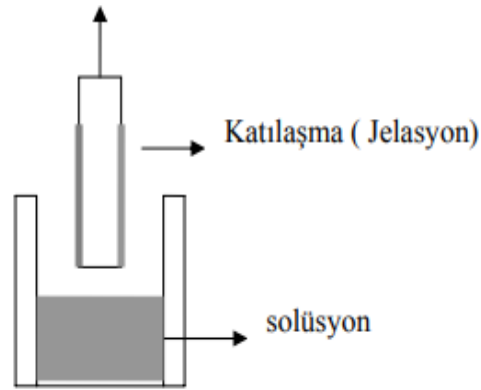


Şekil 2.12. Döndürerek Kaplama İşlemi (Kayaer 2014)

Bu yöntemde, ilk önce sol-jel çözeltisi altlık üzerine damlatılır. Çözeltinin altlık üzerine tutunması şarttır. Çözeltinin yüzeye yayılması ve altlığın ivmelendirmesi ile çözeltinin yüzeyden atılma gereksinimi vardır. Altlığın durağan hızla döndüğü ve çözelti akışkanlığının artmasına engel olunan dönemdir. Hız düzeyi yükseltildiğinde, filmin kalınlığında azalma ve homojenliğinde iyileşme olurken; buna karşın döndürme hız düzeyi düşürüldüğünde ise kaplama kalınlığında artış olmaktadır. Kaplamanın incelme olayı nihayetlendiğinde, buharlaşma ile birlikte jel oluşum süreci başlamaktadır. İşlem bitiğinde ise, kaplamayı organik kalıntılardan arı kılmak için gerekli kurutma ve fırınlama uygulamaları yapılır (Kayaer 2014).

2.2.4.2. Daldırarak kaplama

Sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak pürüzsüz bir yüzey kaplaması elde edilebilir. Bu anlamda yüzeyde kalınlık olarak 1000 nm civarındaki kalınlık sağlanır. Temizlenmiş ve kaplama için hazırlanmış numunenin daha önceden bileşenleriyle oluşturulan çözeltiye aynı çabuklukta daldırılıp-çıkarılması işlemi olarak bilinir. (Şekil 2.13). Böylece numune çözeltiden çıkarıldıktan sonra, ihtiyaç fazlası ortam çözeltisi akacak ve altlık üzerinde kalan çözelti bir kaplama meydana gelmiş olacaktır. Daha sonra numune kurutularak, ısıl işleminden geçirilerek kaplanma işlemi tamamlanır (Palalı 2005).



Şekil 2.13. Daldırarak Kaplama (Palalı 2005)

2.2.4.3. Püskürterek kaplama

Daha çok seri üretimde kullanıma eğiliminde olan bu kaplama yöntemi, bir püskürtme tabancası aracılığıyla malzeme üzerine çözeltiyi püskürtme esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde başarının en önemli özellikleri; kullanılan püskürtme tabancasının sahip olduğu uçtaki delik sayısı, bu deliklerin çapı, çözeltiyi püskürtme hızı ve püskürtme uzaklığıdır. Bu özelliklerin uygunluğu ile yapılan işlemin kalite düzeyi yükselir (Özler 2007).

2.3. Önceki çalışmalar

Ülkelerin sanayi, üretim ve şehirleşme süreçlerinde oldukça önemli ekonomik kayıplara neden olan korozyon için yapılan önleme çalışmalarına yönelik olarak yoğun ve farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu anlamada, kullandığımız yöntem ve materyallere ilişkin bazı çalışmaların özetleri kronolojik olarak verilmiştir:

Atık vd. (1997) Araştırmalarında 316 paslanmaz çeliğin kimyasal korunmasını; polymethyl-methacrylat ve ZrO_2 'un ormocer kaplamasıyla değerlendirmişlerdir. Kaplamaları alt tabakaların üzerine sollardan daldırarak yapmışlardır. Zirkonyum propoksit (ZrO_3H_7)₄ isopropanol (C_3H_7OH) glasiyal asetik asit (CH_3COOH), polymethyl-methacrylat ve ultrason uygulaması altında su kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlere 40 ve 300⁰ C ısıtılma işlemi uygulanmadan önce 20 saat havalandırmışlardır. Morfolojileri SEM'de incelemişlerdir. Korozyona karşı davranışları oda sıcaklığında 0,5 M- H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri aracılığıyla analiz etmişlerdir. Sol hazırlığının kaplama kompozisyonuna ve ısı süresi ile sıcaklığın etkisi konusunda korozyonla ilgili saptamaları göstermişlerdir. Filmlerin korozyona karşı altlıkların ömrünü uzattığını belirtmişlerdir.

Perdomo vd. (1999) Sol-jel yöntemiyle yaptıkları çalışmada korozyon koruması için 304 paslanmaz çelik üzerine sol-jel yöntemiyle ZrO_2 kaplaması yapmışlardır. Çalışmada Zirkonyum propoksit öncül olarak ve havada oda sıcaklığında yoğunlaştırılmıştır. XRD ve IR verileri yoğunlaştırma safhasında atmosferden bağımsız olarak yapılmıştır. Paslanmaz çeliğin alt tabakalarının korozyon davranışları hazırlanan ZrO_2 kaplamaların yokluğunda ve varlığında potansiyodinamik polarizasyon eğrileriyle

çalışılmıştır. Çalışma sonucunda kaplamaların etkisiyle malzemenin ömrü sekiz kat artırılmıştır.

Simoes vd. (2001) yaptıkları çalışmada Sol-jel yöntemiyle oluşturulan ZrO_2 kaplamalarının sinterlenmiş ticari AISI 304 ve 316 paslanmaz çeliği daldırma yoluyla kaplamışlardır. Kaplama 2 saat süreyle $800^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş bir zirkonyum çözeltisi ile sinterlenmiş çelik yüzey, yaklaşık % 13'lük bir hacimsel artık gözeneklilik sağlamıştır. Bu çalışmada seramik kaplanmış metalin açıkta kalan alanındaki azalma, sinterlenmiş malzemede korozyon direncinde bir artışa neden olmuştur. Asit ortamındaki elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda kaplamasız malzemeye göre dayanıklılık iki kat olarak saptanmıştır. Sol-jel filmin homojenliği ve morfolojisini SEM ve AFM ile karakterize etmişler ve kaplama tabakaları genellikle düzensiz ve kesintisiz yapısı ile tanımlanmıştır. AFM'den alınan görüntü ile tabakaların yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı, yani düzensiz yoğunlaşma/büzülme anlamına gelen partikül bir yapıdan oluştuğunu da ortaya koymuşlardır.

Pareja vd. (2006) Yaptıkları çalışmada püskürtme yöntemiyle amorf zirkonyum ince bir üst tabaka ile kaplanmış galvanizli çelik levhaları asit ve tuzlu koşullarda elektrokimyasal korozyon testleri ile incelemişlerdir. Öncü olarak zirkonyum asetil asetonat kullanan sulu ve % 40 alkollü iki püskürtme çözeltisi ve farklı püskürtme süreleri (3 ile 5 dakika) arkasından ısıtma işlem uygulamasını yapmış olup, zirkonyum kaplamanın çelik levha üzerinde oluşturduğu korozyon koruma etkisini değerlendirmişlerdir. Kaplamalar SEM ve diğer değerlendirme araçlarıyla analiz edilmiştir. Sonuçlara göre; zirkonyum kaplamalı ve kaplamasız galvanizli çelik sacın korozyon davranışlarına göre karşılaştırmalarını yapmışlar ve zirkonyum kaplamaların asitli koşullarda korozyona karşı önemli bir koruma sağladığını bulmuşlardır.

Tan & Soutar (2008) yaptıkları araştırmada 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (GLYMO) bazlı termal kürlenmiş kaplamalar, bakır üzerinde korozyona dirençli kaplamalar olarak kullanılmak üzere bir sol-jel işlemiyle hazırlanmıştır. GLYMO hem epoksi hem de silikon alkoksit işlevselliğine sahip olduğundan, bu nedenle birbirine bağlı inorganik-organik ağlar oluşturulabilir. Korozyon direncinin, kaplamaların altlıklara yapışmasını geliştiren 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (TPTMS) ilavesiyle arttığı bulunmuştur. Uygun kürleme maddeleriyle kaplamalar daha iyi korozyon direnci ve daha uzun kaplama ömrü sergilemiştir. Bu kaplamaların korozyon özelliklerini değerlendirmek için potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır.

Varma vd. (2010) Yaptıkları çalışmada AA-2020-T3 alüminyum alaşımlarının 3,4 diaminobenzoik asit,şelatlı zirkonyum-silan hibrit sol-jel yöntemini kullanarak korozyon korumasını saptamaya çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, 3,4 diaminobenzoik asit ve asetil asetonat, bir silan sol matrisi içinde nanopartiküller oluşturmak için zirkonyum n-propoksitin hidroliz reaksiyonlarını kontrol etmek şelatlayıcı (İki veya çok dişli bir kimyasal ligandın iyonik bir altlık ile bağlanması veya kompleksleşmesidir) ligandlar olarak karşılaştırılmıştır. Sol'lar havacılıkta kullanılan AA-2020-T3 alüminyum alaşımına kaplama olarak uygulanarak fiziksel, mikroskopik, elektrokimyasal ve kalorimetrik tekniklerle karakterize edilmiştir. Sonuçta nötr tuz spreyle değerlendirilmeleriyle, bir şelatlama ligandı olarak 3,4 diaminobenzoik asitin kullanımının geleneksel diketon ligandı

ile karşılaştırılmasında kaplama performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini doğrulamışlardır. Elde edilen verilere göre; nitrojen bakımından zengin şelatın antikorozyon özelliklerinin, daha küçük zirkonyum partiküllerinin oluşumu suretiyle alaşımın korunmasında önemli role sahip olduğunu dolayısıyla polimer ağ kararlılığının iyileştirdiğini göstermişlerdir.

Shen vd. (2010) Mikrometre boyutlu manyetik karbonil demir partiküllerinin (CI) zirkonyum (IV) butoksitten elde edilen zirkonyum ile sol-jel yöntemi kullanarak yüzey modifikasyonunu çalışmışlardır. Zirkonyum çözelti, nitrik asit ve CI partikül miktarları gibi reaksiyon koşullarını değiştirerek; farklı kalınlık, tane ve şekillerde zirkonyum tabakalarını CI partiküllerinin yüzeyine kaplamışlardır. 3-aminopropil trimetoksisilandan (APTMS) yapılmış bir silika yapışkan tabakayı, önce CI parçacıklarının yüzeyine yayarak; zirkonyum kristallerinin boyut, şekil ve dolaylı olarak kaplamanın pürüzlüğünü ayarlamak için uygulamışlardır. Bu kaplanmış parçacıklar üzerindeki mikroanalizler alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile incelemişlerdir. Hızlandırılmış asit korozyonu ve hava oksidasyon testleri sonucunda, kaplama işleminin, CI manyetik partiküllerinin çeşitli uygulamalarındaki kritik sorunlar olan oksidasyon ve asit korozyon dirençlerini önemli ölçüde iyileştirdiğini saptamışlardır.

Mandelli vd. (2011) yaptıkları çalışmada oksit filmleri nanopartikül (TiO_2 , ZrO_2 ve Al_2O_3) ilavesi ve ilave edilmeden çevre dostu bir alkali solüsyonda mikro ark anodik oksidasyon ile AM60B magnezyum alaşımında üretmişlerdir. Kıvılcımlama işleminin doğasında bulunan anodik oksit gözenekliliği nedeniyle, gözenek ve çatlakları kapatarak etkili ve koruyucu kaplama yapısı elde etmek için organo-fonksiyonel silanları bağlayıcı üst kaplama olarak uygulamışlardır. Örneklerin yüzey ve enine kesit morfolojisi, Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile birlikte olan SEM ile analiz edilmiştir. Anodik oksitlerin AM60B substratına yapışma mukavemeti ve çizilme sertliği için çizik testlerini kullanmışlardır. Gerek anodik oksitlerin ve gerekse oksit/silan kompozit kaplamaların korozyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon testleri kullanılarak; 0.6 M NaCl çözeltisinde değerlendirmişlerdir. Nanopartiküllerin anotlama çözeltisine eklenmesi, nanopartikül içermeyen solüsyonlarda üretilen anodik oksitlerle karşılaştırıldığında korozyon direncini önemli düzeyde etkilemediği görülmüştür. Tersine, anodik oksitlerin alt tabakaya yapışma dayanıklılığı ve çizilme sertliğinin oldukça dağınık olduğu, ZrO_2 ve Al_2O_3 gibi zengin çözeltilerde üretilen örnekler için ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, silan biriktirmek için, ZrO_2 ve Al_2O_3 içeren çözeltilerde anotlanmış örnekleri tercih etmişlerdir. Silan olarak Oktitrimetoksisilan (OSİ) ve 1,2-bis (trietoksisililetan) (BISE) kullanmışlardır. ZrO_2 ve Al_2O_3 içeren çözeltiler oksit partiküllerinde gerçekleştirilen işlemi, ardından OSİ öncüsü kullanılarak gerçekleştirilen bir silan üst kaplama işlemi, endüstriyel uygulamalar için magnezyum alaşımı AM60B üzerinde kısa işlem süreli bir çalışma ile yapışkan kaplama ile korozyon dirençli bir yapı oluşturmuşlardır.

Behzadnasab vd. (2011) Yaptıkları çalışmada şeffaf epoksi kaplamalar için farklı düzeyde ZrO_2 nanopartiküller ilave ederek modifikasyon işlemleri yapmışlardır. Bunu başarmak için nanopartiküllerin epoksi bazlı kaplamada olası kimyasal etkileşimlerinin sağlanması ve uygun bir şekilde dağılması noktasından; nanopartiküller ile polimerik kaplama arasında nanopartiküllerin yüzeyine Amino Propil Trimetoksi silan (APS) kullanmışlardır. Bu çerçevede yumuşak çelik kaplı örneklerin korozyon

performansını değerlendirmişlerdir. EİS ve ECN teknikleri ve tuz püskürtme testlerini kullanmışlardır. Ağırlıkça % 2-3 ZrO_2 yapılan kaplamalar en iyi korozyon performansını göstermişlerdir. Olası polimerik matriks ve muamele edilmiş nanopartiküller arasındaki etkileşimler yüksek bariyer özelliğine ve iyonik dirençlere sebep olduğunu değerlendirmişlerdir.

Fontinha vd (2013) Organik- inorganik hibrit sol-jel filmlerin çevre dostu korozyon önleyici ön işlem alüminyum alaşım metaller üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Anılan çalışmada bir epoksi-silika-zirkonyum hibrit sol-jel kaplaması yapılmıştır. Bunun için Glisidoksi Propiltrimetoksi silan ve Zirkonyum n-Propoksitten sentezlenmiştir. Öncülleri ve daldırma kaplama ile EN-AW-6063 alaşımına uygulanmıştır. Epoksi grubu polimerizyonu vasıtasıyla organik ağ oluşumunu sağlamak için sentez sırasında oda sıcaklığında iki tür çapraz olarak uygulanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda dietilentriamin (DETA) ve üç fonksiyonlu bir aminosilan eklenmiştir. Kütleme sürecinin gelişimi ve kaplamanın korozyon davranışı alüminyum alaşımlı örnekleri 0,5 M NaCl içinde Elektrokimyasal Empedans ile değerlendirilmiştir. Ayrıca bu hibrit kaplamaların morfoloji ve yüzey kimyaları EDS, SEM ve Fourier Kızılötesi Dönüşümü Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Sonuç olarak daha düşük sol-jel kaplamalarının amin oranları daha uzun kütleme zamanına ihtiyaç olduğu görülmüştür. En iyi antikorozyon durumu zamanla performans, amin konsantrasyonunda artış, daha fazla çapraz bağlantılı organik ağ daha yüksek ilk kaplama direnci ile sonuçlanır. Ancak bu durum kaplamaları daha fazla hidrofilik yapar. Bu kaplamalar suda hızlı bozulmaya eğilimli hale gelmiştir.

Kirtay (2014) yaptığı çalışmada hibrit silika sol-jel yöntemiyle daldırma kaplama tekniğini kullanarak, yumuşak çelik altlık üzerine uygulamıştır. Kaplamaları daha sonra korozyon özelliklerini iyileştirmek için $200^{\circ}C$ 'de ısıtılmasına tabi tutuldu. Kaplama çözeltileri, öncü malzemeler olarak Glycidoxypyltrimethoxysilane (GLYMO) ve Aminopropylethoxysilan (AMEO) kullanılarak sentezlendi. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri türetilmiş ve NaCl solüsyonunda Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Kaplanmış örneklerin yüzey ve enine kesit morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kaplama çözeltilerinde çeşitli fonksiyonel grupların varlığını tanımlamak için Fourier-dönüştürülmüş kızılötesi (FTIR) analizi kullanılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış yumuşak çeliğin korozyon direncinin bir karşılaştırması yapılmıştır. Sonuçlar olarak; kaplanmış yumuşak çeliğin korozyon direncinin önemli ölçüde arttığını gösterdi.

Xavier & Nallaiyan, (2016) ise yaptıkları çalışmada Zirkonyum oksit (ZrO_2) nanopartikülleri içeren epoksi kaplamaların korozyon koruma performansının karbon çeliği üzerindeki etkisini, taramalı elektrokimyasal mikroskop (SECM) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) kullanılarak değerlendirmişlerdir. Epoksi kaplı numunede % 3,5 NaCl içinde SECM kullanılarak oksijen tüketimi ve demir çözünmesi gibi lokalize ölçümleri saptamışlardır. Hat ve topografik görüntü analizi sırasıyla katodik ve anodik reaksiyonlar için uç potansiyeli olarak -0.70 ve + 0.60 V alınmıştır. ZrO_2 nanopartikülleri ile epoksi kaplı numune için 0.70 V'deki uç akımı, çözünmüş oksijenin katodik indirgenmesinden dolayı hızla azalmıştır. EIS ölçümleri, ıslak ve kuru bir döngüsel korozyon testinden sonra % 3,5 NaCl içinde gerçekleştirilmiştir. Epoksi kaplama içerisine ZrO_2 nanopartiküllerin eklenmesi ile film

direnci (R_f) ve yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri artırılmıştır. SEM / EDX analizi, korozyon testinden sonra kaplanmış çeliğin çizik alanında Zr oksitlerinin korozyon ürünlerinde zenginleştiğini göstermiştir. Odaklanmış iyon ışını iletimli elektron mikroskobu analizi, çeliğin paslanmasında Zr' nin nano ölçekli oksit tabakalarının varlığını doğrulamış ve bu da koruyucu oluşturarak kaplanmış çeliğin korozyon direnci üzerinde yararlı bir etkiye sahip olduğu yönünde değerlendirmiştir.

Abrashov vd.(2016) Modern teknik uygulamalarında metal yüzeylerine boya ve polimer uygulanırken, güvenilir yapışmayı sağlamak için öncelikle fosfat yapışkan tatbik edilir. Fosfatlama işleminin bilinen bazı dezavantajları vardır. Bunlar yüksek enerji içeriği, oldukça karışık ekipman ihtiyacı ve sıkı kontrol gereksinimidir. Çünkü ortaya çıkan kaplamanın performansı büyük ölçüde serbest asit ve toplam asitlik gibi parametrelere bağlıdır. Ayrıca sıcaklık ve hızlandırıcı konsantrasyonları da etkilidir. Bazı durumlarda nano seramik zirkonyum bağ kaplaması fosfat bağ tabakasının yerini alabilir. Bunun için bu anlamda gerekli çözeltiler hazırlanır. İşlem parametreleri, boya boya kaplaması altında yapışkan tabakanın gereksinimlerini karşılayan nano boyutlu seramik zirkonyum kaplamaların tutması için uygulanır. Elde edilen kaplamanın amorf fosfat ve silikon kaplamalara oranla daha düşük performansa sahip olmadığı saptanmıştır.

Anvar vd. (2017) Yumuşak çelik üzerine daldırılmalı kaplama şeklinde uygulanan ZrO_2 ince filminin morfolojisini araştırmışlardır. Bu işlem için, yumuşak çelik; bir öncü olarak zirkonyum butoksit; çözücü etanol, kenetleme maddesi asetilaseton ve hidroliz için de su içeren bir çözeltiye daldırılarak kaplama yapmışlardır. Daldırma işlemi dizaynını 3,5 ve 7 kez olarak uygulamışlardır. Kaplanan örnekler daha sonra, ısıtma oranını $10^0C / dk$ 'ya ayarlanarak, iki saat boyunca 350^0C 'de ısıtılma işlemi tabi tutulmuşlardır. Kaplama yüzeyinde mikro çatlakların gözlemlendiğini; daldırma sayısı arttıkça ise bu çatlakların azaldığını saptamışlardır. XRD sonucuna göre tavlama işleminin polikristalin tetragonal ZrO_2 üretebileceğini göstermiştir. Yine SEM görüntülerinde ise ZrO_2 kaplamalarının kalınlıklarının 400-600 nm arasında olduğunu belirlemişlerdir. Kaplanmış ve kaplanmamış altlıkların korozyon direnci % 3.5 NaCl'a daldırılmıştır. Daldırma ile kaplanan katman sayısı arttıkça kaplama etkinliğinin iyileştiğini belirterek, bunun da korozyon korumasını olumlu yönde etkilediğini saptamışlardır.

Bu vd. (2018) ise yaptıkları çalışmada % x zirkonyum (ZrO_2)-% x titanium (TiO_2) farklı yüzdelerdeki sol-jel nanokompozit film ile paslanmaz çeliğin yüzeyleri korozyon direncini ölçmek için kaplanmışlardır. Filmlerin faz bileşimleri ve mikro yapıları, x-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri ile değerlendirmişler ve %5 NaCl çözeltisi içinde kaplanmış çelik yüzeylerin korozyon dirençleri farklı yöntemlerle ölçülmüştür. Sonuçta; Sol-jel'deki ZrO_2 oranı düşük olduğunda kaplama filminde çatlakların varlığını saptamalarından dolayı, korozyon direncinde düşük bir düzey görülmüştür. ZrO_2 'in oransal yüksekliği, sinterleme sıcaklığında etkilenecek korozyon direnci düzeyine katkı sağlanmıştır. 650^0C 'lik bir sinterleme sıcaklığı metal yüzeyinde % 95'lik bir koruma verimliliğine zemin temin ettiğini belirlemişlerdir.

Chi vd (2019) Yaptıkları çalışmada yeni nesil fosfata alternatif olarak, nano ölçekli zirkonyum bazlı metallerin veya bir organosilan film ön işlemini

araştırmışlardır. Karbon çeliği üzerine bir kompozit film (ZrO_2 / silan) kaplanmışlardır. İlgili ölçüm ekipmanlarıyla karakterizasyonları tespit edilmiştir. ZrO_2 /silan yüzey işlemindeki toz boyanın anti-korozif özelliklerine etkisini toz püskürtme yöntemi ve yapışma ölçümünü kullanarak araştırmışlardır. Sonuç olarak; ZrO_2 'in daldırmanın ilk dakikasından çelik yüzeyi üzerinde hızla biriktiği; ZrO_2 /silan filmi 4.dk.'lık daldırmadan sonra, şekillendiği ve en iyi koruyucu özelliği verdiği; ZrO_2 /silan ile ön işlemten sonra, toz kaplama, karbon çeliği üzerinde fosfat ön işlem görmüş toz kaplama gibi eşdeğer koruyucu özelliklere sahip olduğunu saptamışlardır. İlave olarak ZrO_2 /silan ön işleminin yüksek kuruluğu ve daha ıslak yapışkanlık değerinin önemli olduğunu belirlemişlerdir.



3.MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, çalışma gerçekleştirilirken yapılan deneysel çalışmalar ile kullanılan cihaz ve yöntemler tanıtılacaktır.

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışma elektrotu

Deneyde kullanılan düşük karbonlu çelik (DKP Saç) numuneler 1x4x0,8 cm alanda olup BAMESA şirketinden temin edilmiştir (Şekil 3.1) Çalışma elektrotunun bileşimi Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneyde kullanılan çalışma elektrotu

Çizelge 3.1. Kimyasal Bileşim

Numune	C	Mn	P	S	Si	Al
Çalışma Elektrotu	0,037	0,226	0,009	0,012	0,009	0,049

3.1.2. Manyetik karıştırıcı

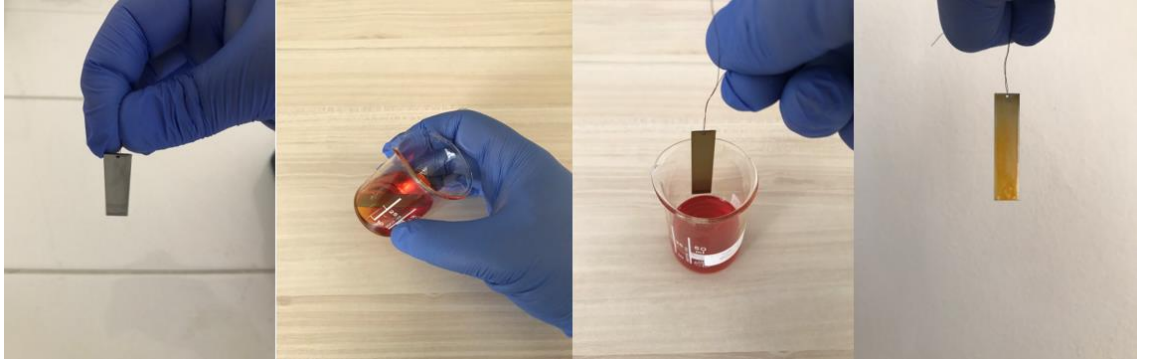
Deneysel proseslerde kullanılan metalik öncüller ve çözücüler, Şekil 3.2.’de görülen FOUR E'S SCIENTIFIC marka MI0102003 modeli manyetik karıştırma cihazı ile uygun bileşimler haline getirilmiştir.



Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı

3.1.3. Daldırarak kaplama

Şekil 3.3.'de görülen numunemiz yüzey temizliği yapıldıktan sonra kaplamaya hazır hale geliyor. Çözeltimizin içine belli hızda daldırıp aynı şekilde çıkartarak yüzey kaplama işlemi gerçekleşmiş oluyor.



Şekil 3.3. Daldırarak kaplama yöntemi uygulanaşı

3.1.4. Ultrasonik banyo

Şekil 3.4.'te görülen ISOLAB marka ultrasonik banyo ile kaplanacak altlıkların sırasıyla saf su ve aseton ile temizlenmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.4. Ultrasonik banyo

3.1.5. Fırın

Şekil 3.5.'te görülen Protherm marka tüp fırın ile ZrO_2 kaplanmış altlıkları dakikada $5^\circ C$ hızıyla $300^\circ C$ 'ye, ZrO_2 +polimer altlıklar ise $85^\circ C$ 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmişler. Ardından yine aynı hızla oda sıcaklığına kadar soğutulmuşlardır.



Şekil 3.5. Isıl işlem fırını

3.1.6. Hassas terazi

Deneyisel çalışmalar sırasında sol-jel çözeltilerini hazırlamak için kullanılması gereken toz ürünlerinin ve %3,5 NaCl çözeltisini hazırlamada ağırlık ölçümü için Şekil 3.6.'te görülen ISOLAB marka virgülden sonra 3 birim hassasiyetine ve maksimum 320 gr tartım kapasitesine sahip 60231002 model hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Hassas Terazi

3.1.7. pH metre

Hazırlanan çözeltilerinin pH ölçümlerini yapmak için Şekil 3.7.'deki MİLWAUKEE marka pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.7. pH metre

3.2. Metot

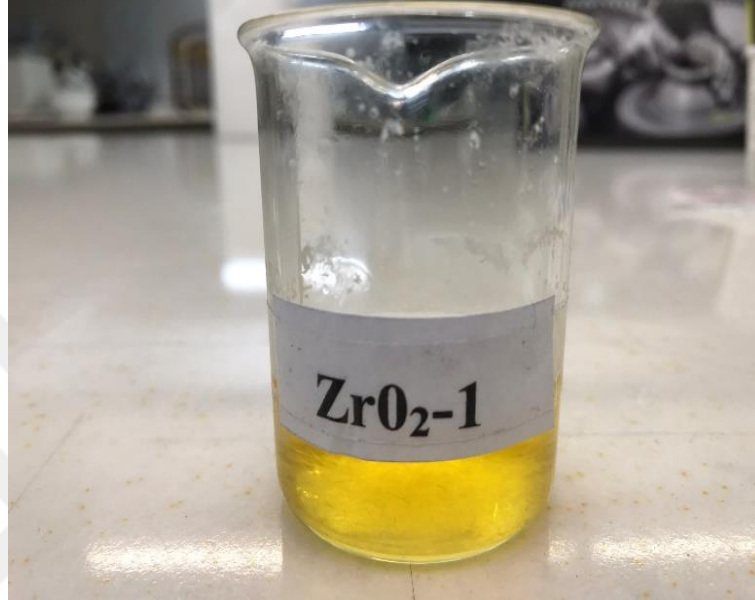
3.2.1. İnce filmlerin hazırlanışı

Sol-jel daldırma (dip coating) yöntemi ile üretilen filmler, belli oranlardaki kimyasalların çözücüler ile homojen bir şekilde belli sıcaklık ve sürelerde karıştırılması ile elde edilen çözeltilerin daldırılarak elde edildiler.

3.2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada, hazırlanan sol-jel çözeltilerine ait kimyasal bileşenler Çizelge 3.2.-3.9 ve bu bileşenlerle oluşan çözeltilerin görselleri ise Şekil 3.8-3.15’de gösterilmiştir.

3.2.2.1. ZrO_2 -1 çözeltisinin hazırlaması



Şekil 3.8. ZrO_2 -1 çözeltisi

Çizelge 3.2. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi	pH
1	Zirkonyum(IV) Butoxide ($Zr(OC_4H_9)_4$) (% 95, Alfa Aesar)	0,1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)	5.5
2	Glasiyel Asetik Asit (CH_3CO_2H)	0,0087 Mol		
3	Asetil Aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$)	0,019 Mol		
4	2-Propanol ($(CH_3)_2CHOH$)	0,026 Mol		
5	Trietanol Amin ($(HOCH_2CH_2)_3N$)	0,0038 Mol		

3.2.2.2. ZrO₂ -2 çözeltisinin hazırlaması



Şekil 3.9. ZrO₂ -2 çözeltisi

Çizelge 3.3. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi	pH
1	Zirconium(IV) Propoxide (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄) (% 95, Alfa Aesar)	0,1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)	5.2
2	Glasiyel Asetik Asit (CH ₃ CO ₂ H)	0,05 Mol		
3	Asetil Aseton (CH ₃ COCH ₂ COCH ₃)	0,019 Mol		
4	Trietanol Amin (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	0,0076 Mol		

3.2.2.3. ZrO₂ -3 çözeltisinin hazırlaması

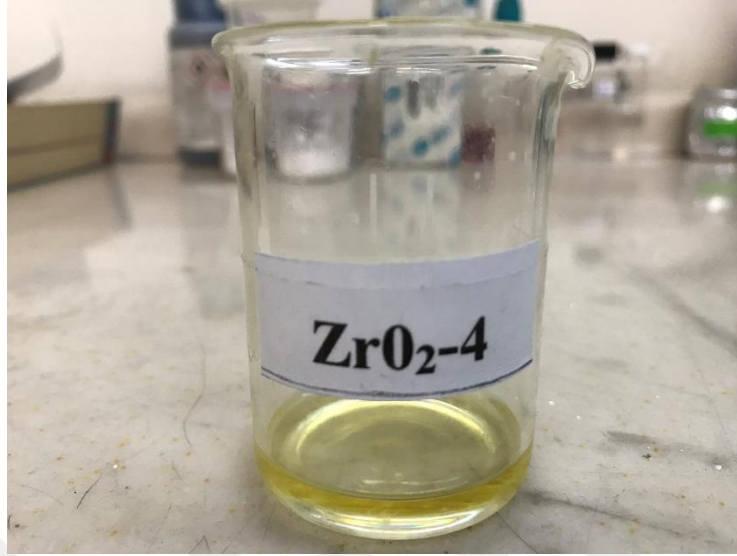


Şekil 3.10. ZrO₂ -3 çözeltisi

Çizelge 3.4. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi	pH
1	Zirkonyum(IV) Butoxide (Zr(OC ₄ H ₉) ₄) (% 95, Alfa Aesar)	1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)	5.2
2	Glasiyel Asetik Asit (CH ₃ CO ₂ H)	0,026 Mol		
3	Asetil Aseton (CH ₃ COCH ₂ COCH ₃)	0,029 Mol		
4	2-Propanol (CH ₃) ₂ CHOH	0,039 Mol		
5	Trietanol Amin (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	0,0038 Mol		

3.2.2.4. ZrO_2 -4 çözeltisinin hazırlaması

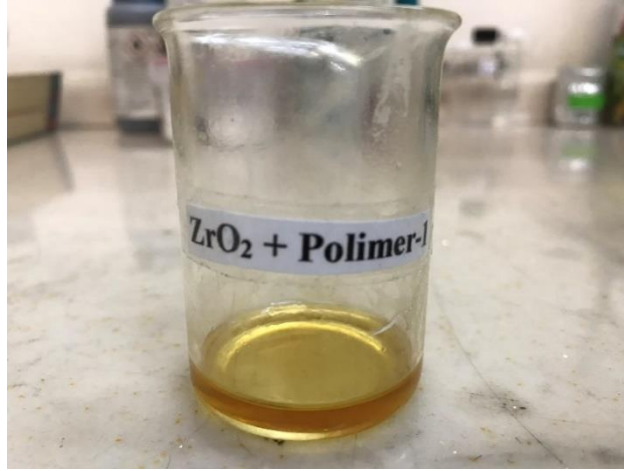


Şekil 3.11. ZrO_2 -4 çözeltisi

Çizelge 3.5. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi	pH
1	Zirkonyum(IV) Propoxide ($Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$) (% 95, Alfa Aesar)	1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)	5.4
2	Glasiyel Asetik Asit (CH_3CO_2H)	0,05 Mol		
3	Asetil Aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$)	0,019 Mol		
4	Trietanol Amin ($HOCH_2CH_2)_3N$)	0,0076 Mol		

3.2.2.5. ZrO_2 + Polimer -1 çözeltisinin hazırlaması

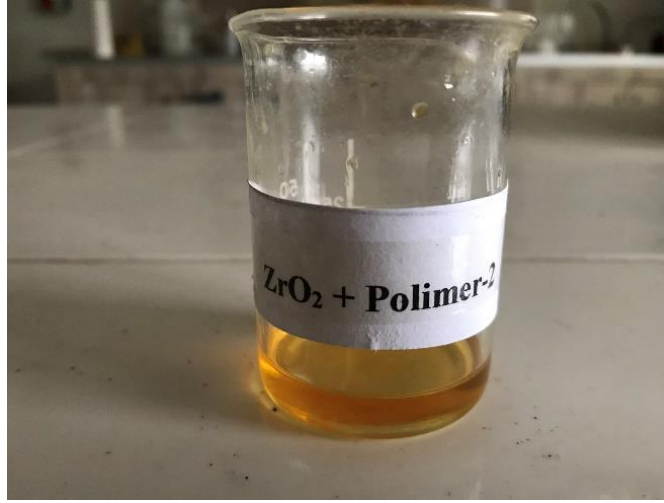


Şekil 3.12. ZrO_2 + Polimer -1 çözeltisinin

Çizelge 3.6. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi
1	Zirkonyum(IV) Butoxide ($Zr(OC_4H_9)_4$) (% 95, Alfa Aesar)	0.1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)
2	Glasiyel Asetik Asit (CH_3CO_2H)	0,0087 Mol	
3	Asetil Aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$)	0,019 Mol	
4	2-Propanol ($(CH_3)_2CHOH$)	0,026 Mol	
5	Trietanol Amin ($HOCH_2CH_2)_3N$)	0,0038 Mol	
6	GLYEO 3 Glisidiloksipropiltrioksasilan ($C_9H_{20}O_5Si$)	0,05 Mol	
7	THPE 1,1,1-Tris(4 hydroxyphenyl)ethane ($CH_3C(C_6H_4OH)_3$)	0,01 Mol	
8	DAMO (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane) ($C_8H_{22}N_2O_3Si$)	0,05 Mol	

3.2.2.6. ZrO_2 + Polimer -2 çözeltisinin hazırlaması



Şekil 3.13. ZrO_2 + Polimer -2 çözeltisi

Çizelge 3.7. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi
1	Zirkonyum(IV) Propoxide ($Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$) (% 95, Alfa Aesar)	0,1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)
2	Glasiyel Asetik Asit (CH_3CO_2H)	0,05 Mol	
3	Asetil Aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$)	0,019 Mol	
4	Trietanol Amin ($HOCH_2CH_2)_3N$)	0,0076 Mol	
5	GLYEO 3 Glisidiloksipropiltrietoksisilan ($C_9H_{20}O_5Si$)	0,05 Mol	
6	THPE 1,1,1-Tris(4 hydroxyphenyl)ethane ($CH_3C(C_6H_4OH)_3$)	0,01 Mol	
7	DAMO (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane) ($C_8H_{22}N_2O_3Si$)	0,05 Mol	

3.2.2.7. ZrO_2 + Polimer -3 çözeltisinin hazırlaması



Şekil 3.14. ZrO_2 + Polimer -3 çözeltisi

Çizelge 3.8. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi
1	Zirkonyum(IV) Butoxide ($Zr(OC_4H_9)_4$) (% 95, Alfa Aesar)	1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)
2	Glasiyel Asetik Asit (CH_3CO_2H)	0,026 Mol	
3	Asetil Aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$)	0,029 Mol	
4	2-Propanol ($(CH_3)_2CHOH$)	0,039 Mol	
5	Trietanol Amin ($(HOCH_2CH_2)_3N$)	0,0038 Mol	
6	GLYEO 3 Glisidiloksipropiltrioksasilan ($C_9H_{20}O_5Si$)	0,05 Mol	
7	THPE 1,1,1-Tris(4 hydroxyphenyl)ethane ($CH_3C(C_6H_4OH)_3$)	0,01 Mol	
8	DAMO (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane) ($C_8H_{22}N_2O_3Si$)	0,05 Mol	

3.2.2.8. ZrO_2 + Polimer -4 çözeltisinin hazırlaması



Şekil 3.15. ZrO_2 + Polimer -4 çözeltisi

Çizelge 3.9. Kimyasal bileşenler

Sıra No	Çözelti Kimyasal Bileşenleri	Miktar	Karışma Süresi
1	Zirkonyum(IV) Propoxide ($Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$) (% 95, Alfa Aesar)	1 Molar	24 Saat (Oda Sıcaklığı)
2	Glasiyel Asetik Asit (CH_3CO_2H)	0,05 Mol	
3	Asetil Aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$)	0,019 Mol	
4	Trietanol Amin ($HOCH_2CH_2$) ₃ N	0,0076 Mol	
5	GLYEO 3 Glisidiloksipropiltrietoksisilan ($C_9H_{20}O_5Si$)	0,05 Mol	
6	THPE 1,1,1-Tris(4 hydroxyphenyl)ethane ($CH_3C(C_6H_4OH)_3$)	0,01 Mol	
7	DAMO (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane ($C_8H_{22}N_2O_3Si$)	0,05 Mol	

3.3. Kaplama İşlemleri

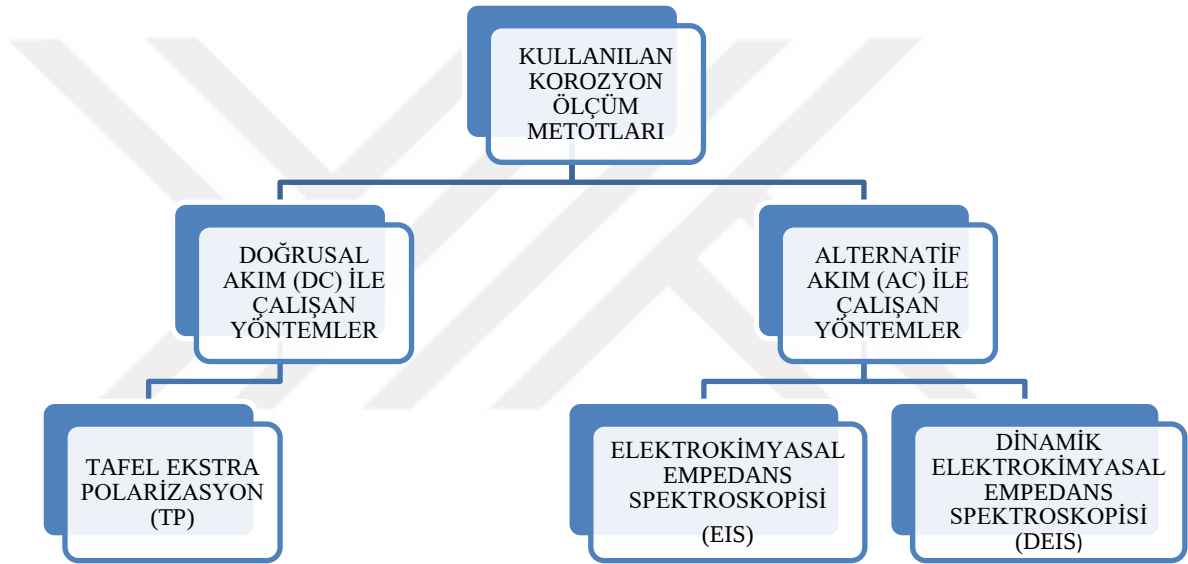
Hazırlanmış çözeltiler, ultrasonik banyo içinde sırasıyla saf su ve aseton ile temizlenmiş altlıklar üzerine kaplandı. Kaplama işleminde altlıklar hazırlanan çözeltinin içine daldırılıp çıkartılarak kaplanmıştı. Bu işlemler 1, 3 ve 5'şer kat şeklinde yapıldı.

3.3.1. Isıl işlem

Kaplanmış numuneler, ZrO_2 için $5\text{ }^{\circ}C/dk$ hızla $300\text{ }^{\circ}C$ ' ye ve ZrO_2 +polimer için ise $5\text{ }^{\circ}C/dk$ hızla $85\text{ }^{\circ}C$ ' ye ısıtılan ve aynı hızla soğutulan fırında 30 dakika boyunca bekletilerek ısıtılma işlemine tabi tutuldu.

3.4. Kullanılan Korozyon Belirleme Yöntemleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ZrO_2 ve katkılı ZrO_2 çözeltileri için numunenin korozyon mekanizması, literatürde Doğru Akım (DC) yöntemleri olarak adlandırılan Tafel Polarizasyon (TP) yöntemi ile Alternatif Akım (AC) yöntemleri olarak bilinen Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak (Şekil 3.16) araştırılmıştır.



Şekil 3.16. Kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri.

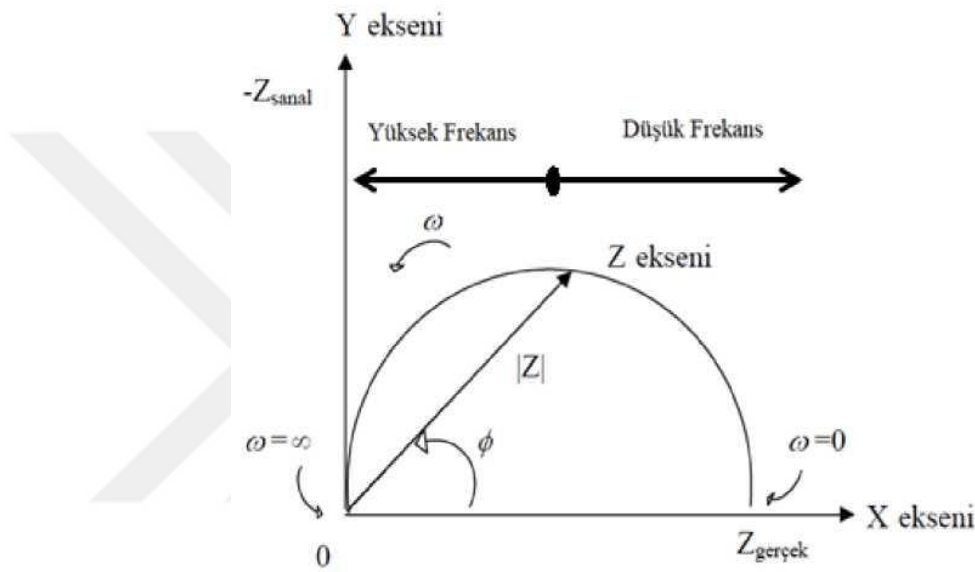
3.4.1. Tafel ekstra polarizasyon yöntemi (TP)

Söz konusu metalin anot ve katot eğriler belirlenerek korozyon hızının hesaplanmasında Tafel Ekstra Polarizasyon yöntemi kullanılır. Korozyon potansiyelinden (E_{corr}) başlayarak, anot akımı metale uygulandığında, anodik Tafel eğrisi anotta yükseltgenmeye karşılık gelir ve katodik akım uygulandığında katot Tafel eğrisi katottaki indirgemeye karşılık gelir. Korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle anodik ve katodik Tafel eğrileriyle çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile korozyon hızı bulunmaktadır. Şekil 3.17'de korozyon akımının ve potansiyelinin nasıl bulunduğu verilmiştir (Gerengi 2008).

arasındaki bağıntı Eşitlik 3.3’de gösterilmiştir.

$$E = I_X Z \quad (3.3)$$

Alternatif akım empedans ölçümlerinin deneysel verileri çeşitli frekanslardaki E^1 ve E^{11} gerçek ve hayali gerilimin componentleri, I^1 ve I^{11} gerçek ve hayali akımı, Z^1 ve Z^{11} ise gerçek ve hayali empedansı ifade eder. Bu verileri bir grafiğe dökersek eğer gerçek kısım grafikte Z eksenı üzerinde ve sanal kısımda Y eksenı üzerine çizilirse, bir “Nyquist grafiğı” elde edilir (Şekil 3.18) Nyquist grafiğı Z^{11} ne karşı Z^1 olarak çizilir. Bu grafiğe göre uygun devre kullanılarak elektrokimyasal deneylere karşılık gelen devre elemanları hesaplanmaktadır.



Şekil 3.18. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği (Gerengi vd. 2012; Berradija 2019)

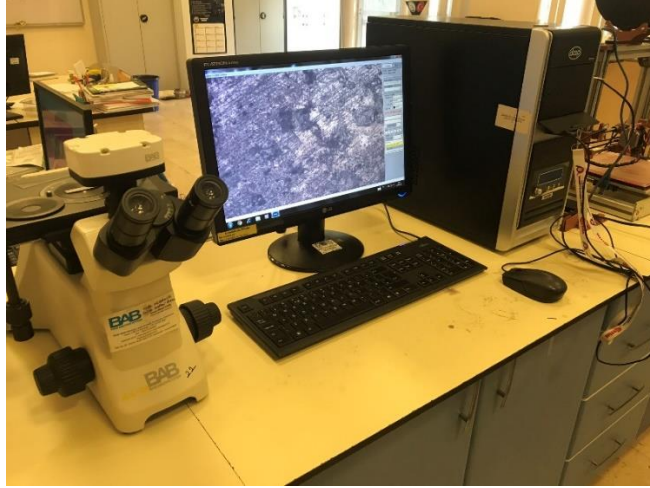
EIS yönteminde metal yüzeyine uygulanan alternatif akıma bağlı olarak gerçek ve hayali dirençlerin birbirine göre değişimlerini gösteren Nyquist eğrilerinden istenilen polarizasyon direnci değerleri elde edilmeye çalışılır. Eşitlik 3.4’te bunun nasıl bulunacağı gösterilmiştir (Gerengi vd. 2012; Berradija 2019).

$$|Z| = \sqrt{Z_{im}^2 + Z_{re}^2} \quad (3.4)$$

3.5. Yüzey Analizi

3.5.1. Polarize mikroskop ile mikroyapı incelemesi

Kaplama yapılmış numuneler Şekil 3.19.'de yer alan BAB marka polarize ışık mikroskobu kullanılarak kaplamaları 10x büyütmede görüntülenerek mikroyapı resimleri kaydedildi.



Şekil 3.19. Polarize ışık mikroskobu

3.5.2. X-Işınları kırınımı cihazı

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin X-ışını kırınım analizleri, Bruker D8 Advance Twin-Twin difraktometresi (Şekil 3.20) kullanılarak elde edildi. Ölçümler oda sıcaklığında ve $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ aralığında $0,02^{\circ}$ ’lik adımlarla yapıldı.



Şekil 3.20. X-ışını difraktometresi cihazı

3.5.3. SEM-EDS analizi

Filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek üzere görüntülerini almak için kullanılan J. Quanta FEG 250 (FEI, Holand) modeli cihaz ile SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.21.’de gösterilmektedir.



Şekil 3.21. Taramalı elektron mikroskobu

3.5.4. Sertlik ölçüm cihazı

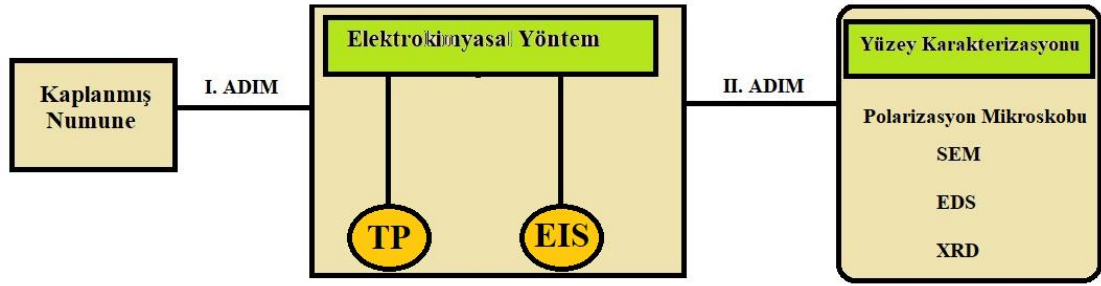
Şekil 3.22.'de hazırlanan kaplanmış numunelerin sertliklerini ölçmek için kullanılan Labtt marka Thv-1000d model mikrosertlik ölçüm cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Mikrosertlik ölçüm cihazı

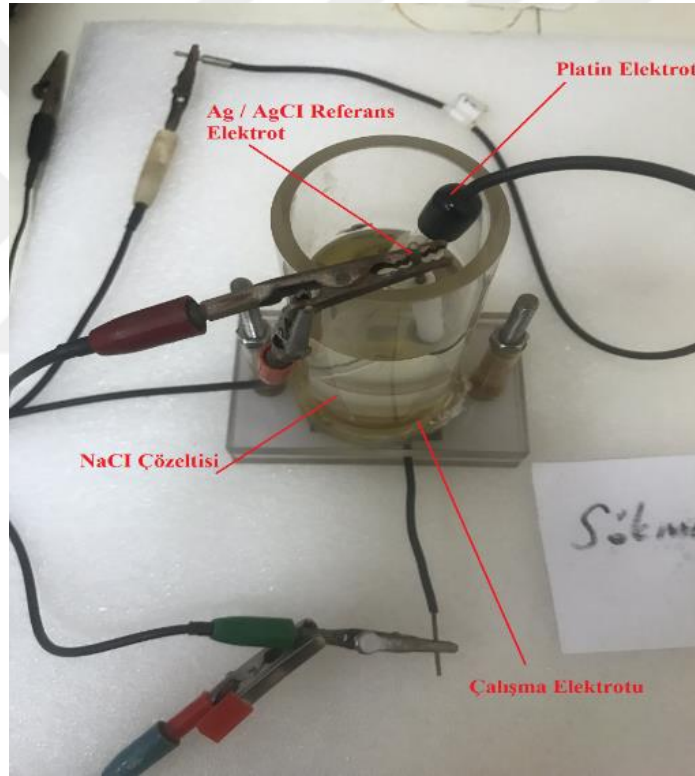
3.6. Deneylerin Yapılışı

Deneylere başlamadan önce kullanılan elektrotların yüzeyi zımpara kullanılarak temizlenmiştir. Temizlenen altlık malzemesinin çözeltiyle kaplanıp ısıtılma işlemi yapıldıktan sonra deney hücresine yerleştirilmiştir. Kaplanmış numunenin korozyon davranışını incelemek için oda sıcaklığında Şekil 3.23'de gösterilen yöntemler uygulanmıştır.



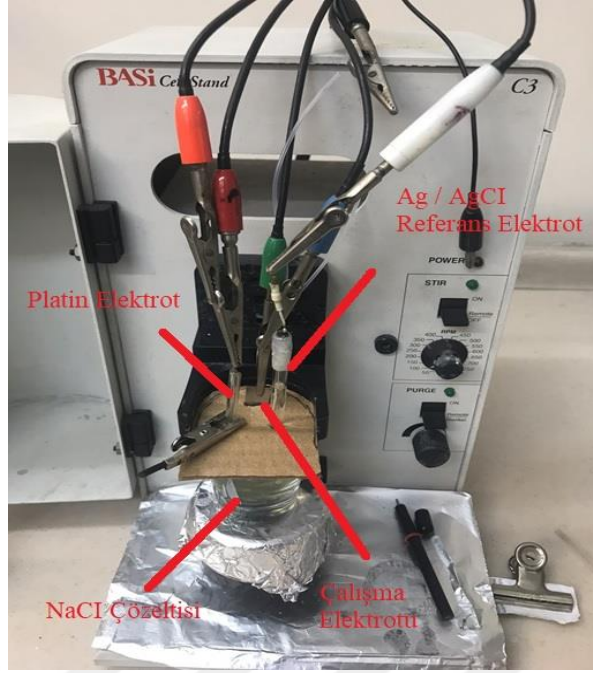
Şekil 3.23. Deney akış şeması

Çalışma elektrotu, karşı elektrot ve referans elektrot içerisinde NaCl çözeltisi bulunan korozyon hücresine konularak deney düzeneği oluşturulmuştur (Şekil 3.24).



Şekil 3.24. EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği

NaCl çözeltisi içerisine konulan galvanizli sac ile hazırlanan çözeltilerle kaplanmış numunelerin korozyon mekanizması 1 saat boyunca EIS yöntemiyle GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde araştırılmıştır. Böylece korozyon direnci hesaplanarak numunedeki anlık empedans değişimi kayıt altına alınmıştır. EIS ölçümleri; 70 kHz-0.1 Hz frekans aralığında yapılmıştır. Empedans analizleri için ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 3.25. TP ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği

Galvanizli numune ile katkısız numunelerin NaCl ortamında TP yöntemiyle BASİ Cell Stand (Şekil 3.25) sisteminde araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi için polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde, çalışma elektrotunun referans elektroda karşı denge potansiyeli 100 saniye boyunca ölçüldükten sonra katodik ve anodik yöne doğru ± 250 mV aralığın da 0,1 mV/s hızla tarama yapılmıştır. Elde edilen veriler Originlab yazılımı ile analiz edilmiştir.

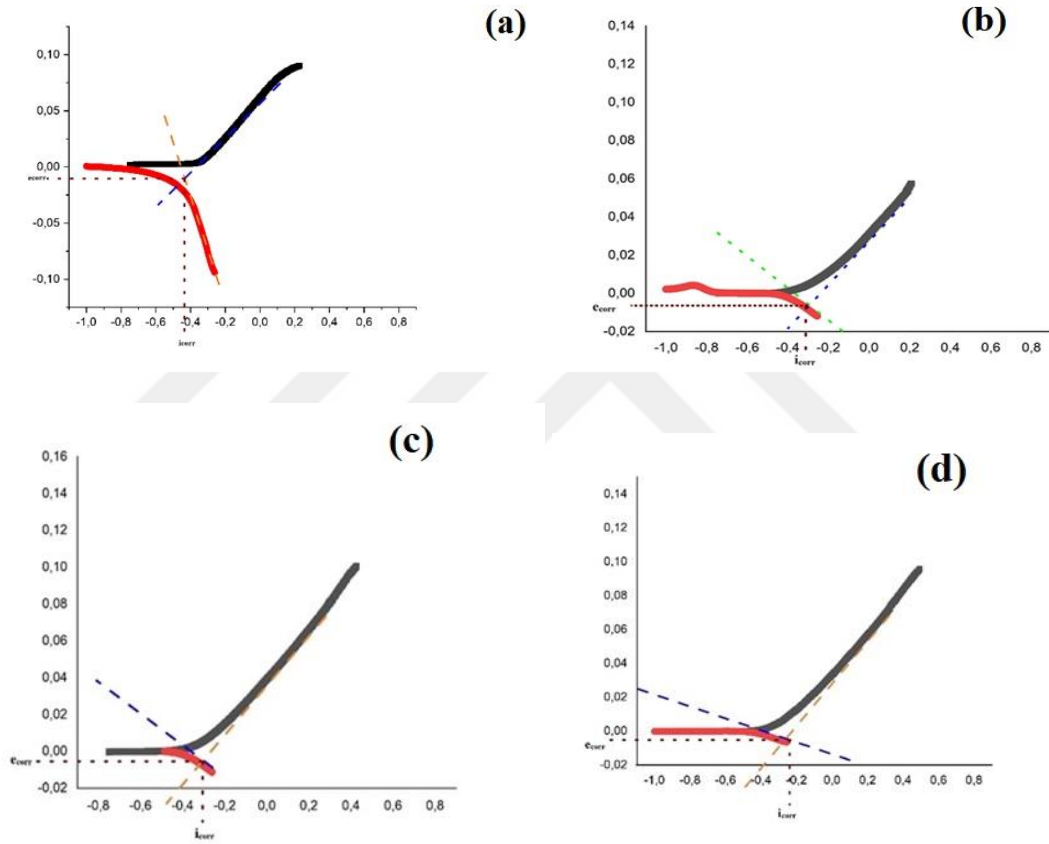
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemlerle İle Belirlenmesi

4.1.1. TP yöntemi

Sodyum klorür çözeltisi içerisinde kaplanmış numuneler ve galvanizli numunenin korozyon davranışı oda sıcaklığında TP yöntemi sonrasında elde edilen eğriler Şekil 4.1-4.2’de verilmiştir.

4.1.1.1. Galvaniz ve ZrO₂ -3 ile kaplanmış numunenin TP yöntemi ile incelenmesi



Şekil 4.1. a) Galvaniz; b) ZrO₂-3 1 Kat; c) ZrO₂-3 3 Kat; d) ZrO₂-3 5 Kat

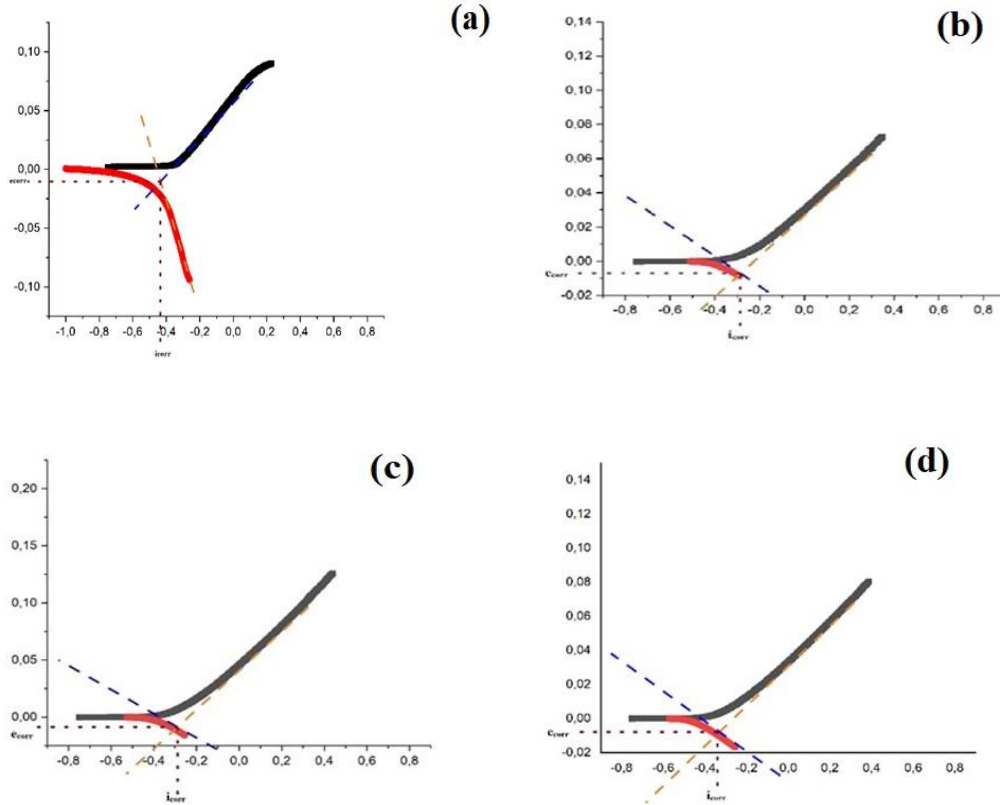
Şekil 4.1.’de %3,5 NaCl ortamında korozyona uğrayan numunelerin Tafel eksta polarizasyon eğrileri gösterilmektedir ve bununla birlikte veriler Çizelge 4.1.’de görülmektedir. Anodik polarizasyon eğrisi numunenin korozyona uğradığını göstermektedir, katodik reaksiyon boyunca da hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Polarizasyon eğrilerinden görüleceği üzere NaCl çözeltisinin ciddi bir korozyon etkisi olduğunu göstermektedir. Galvanizli numunenin korozyon potansiyeli Çizelge 4.1.’de -11.88 mV olarak bulunmuştur. Yapılan kaplamalar sonucu oluşan korozyon potansiyelleri 1 kat için -4.21 mV’a, 3 kat için -2.73 mV’a, 5 kat için -3.65 mV’a yükselmiştir. Aynı şekilde Çizelge 4.1.’de korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri galvanizde $446 \mu A/cm^2$ ’den yapılan kaplamalar neticesinde sırasıyla 1 kat için 351, 3

kat için 327 ve 5 kat için 305 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye kadar düşmüştür. I_{corr} değerindeki bu azalışın koruyucu tabakadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Galvaniz ve ZrO_2 -3 ile Kaplanmış Numunenin TP Yöntemi ile İncelenmesi

Numune	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{corr} (mm/yıl)
Galvaniz	-11.88	161,9	418,6	446	0,00695
ZrO_2 -3 1 Kat	-4.21	141,9	86,3	351	0,00312
ZrO_2 -3 3 Kat	-2.73	127,5	83.2	327	0,00291
ZrO_2 -3 5 Kat	-3.65	116	76	305	0,00271

4.1.1.2. Galvaniz ve ZrO_2 -4 ile kaplanmış numunenin korozyonunun TP yöntemi ile incelenmesi



Şekil 4.2. a) Galvaniz; **b)** ZrO_2 -4 1 Kat; **c)** ZrO_2 -4 3 Kat; **d)** ZrO_2 -4 5 Kat

Şekil 4.2’de %3,5 NaCl ortamında korozyona uğrayan numunelerin Tafel eksta polarizasyon eğrileri gösterilmektedir ve bununla birlikte veriler Çizelge 4.2.’de görülmektedir. Anodik polarizasyon eğrisi numunenin korozyona uğradığını göstermektedir, katodik reaksiyon boyunca da hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Polarizasyon eğrilerinden görüleceği üzere NaCl çözeltisinin ciddi bir korozyon etkisi olduğunu göstermektedir. Galvanizli numunenin korozyon potansiyeli Çizelge 4.2.’de -

11.88 mV olarak bulunmuştur. Yapılan kaplamalar sonucu oluşan korozyon potansiyelleri 1 kat için -4.94 mV'a, 3 kat için -5.12 mV'a, 5 kat için -5.82 mV'a yükselmiştir. Aynı şekilde Çizelge 4.2.'de korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri galvanizde $446 \mu A/cm^2$ 'den yapılan kaplamalar neticesinde sırasıyla 1 kat için 359, 3 kat için 315 ve 5 kat için $296 \mu A/cm^2$ 'ye kadar düşmüştür. I_{corr} değerindeki bu azalışın koruyucu tabakadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Eğriler karşılaştırıldığında yapılan kaplama işlemi ile numunelerimiz galvanize göre daha çok koruduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Galvaniz ve ZrO_2 -4 ile Kaplanmış Numunenin TP Yöntemi ile İncelenmesi

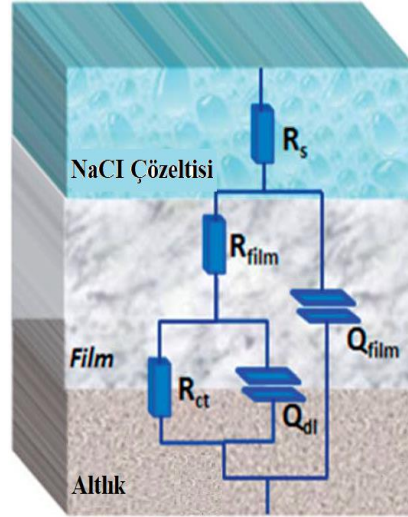
Numune	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_{corr} (mm/yıl)
Galvaniz	-11.88	161,9	418,6	446	0,00695
ZrO_2 -4 1 Kat	-4.94	113,6	86,2	359	0,00319
ZrO_2 -4 3 Kat	-5.12	168,8	105,8	315	0,00280
ZrO_2 -4 5 Kat	-5.82	115,1	74,4	296	0,00263

4.1.2. EIS yöntemi

Sodyum klorür çözeltisi içerisinde hazırlanan çözeltilerle kaplanmış çelik ve galvanizli numunelerin korozyon davranışı oda sıcaklığında 1 saat süren deneyler sonunda hesaplanmıştır. NaCl çözeltisi ortamında EIS yöntemi sonucu elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.3 – 4.8'de ve bunlara ilişkin veriler Çizelge 4.3-4.7'de gösterilmiştir.

Nyquist diyagramları genellikle yarı daire olmalarına rağmen yarı daireden sapmalar olduğu görülmektedir. Nyquist diyagramlarının tam bir yarı daireden sapması genellikle frekans dağılımı (Solomon ve Umoren 2016), çalışma elektrotunun yüzeyinin düzensizliği ve pürüzlülüğü (Yadav vd., 2016), kırılma yapıları (Mulder ve Sluyters 1998) çözeltideki iyonların zamanla numune yüzeyindeki katmanlara absorpsiyon (Yüce vd. 2016) ve yük transferi sürecinden (Erbil 1998) kaynaklanmaktadır.

Elde edilen Nyquist diyagramları ZSimpWin 3.21 programı kullanılarak Şekil 4.3'de gösterilen $R(Q(R(QR)))$ eşdeğer devre modeli ile analiz edilmiştir (Ghorbani vd. 2018).



Şekil 4.3. R(Q(R(QR))) devresi (Tian vd. 2018)

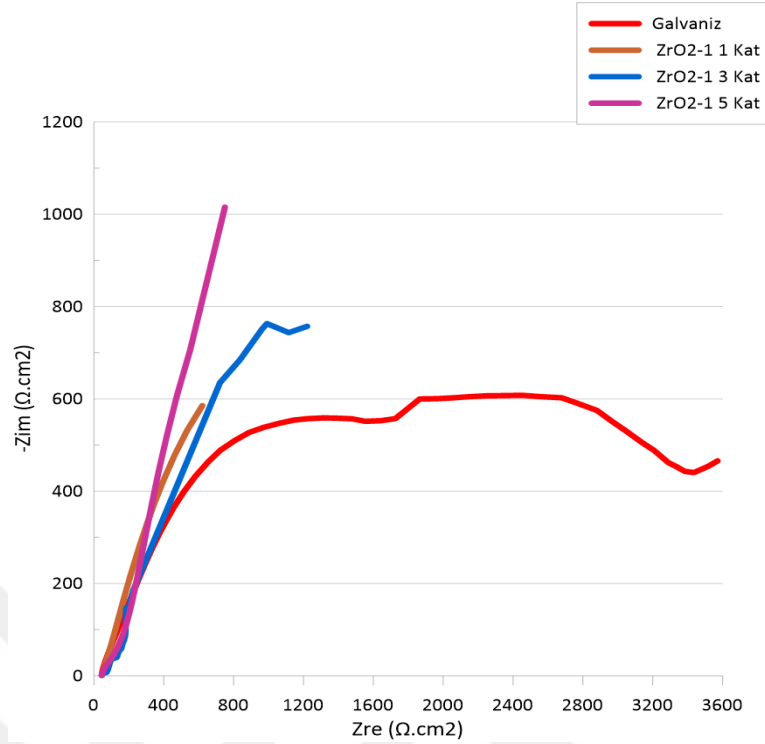
Devre, düşük frekanslarda bir yük transfer direnci (R_{ct}) ve metal yüzeyde çift katmanlı bir kapasitansın (CPE_{dl}) ile seri olarak yüzeyde yüksek frekanslarda oluşan bir filmin bir direnci (R_{film}) ve bir kapasitansın (CPE_{film}) içerir. Çalışmada kondansatör bileşenleri yerine sabit fazlı bileşenler kullanır. Metal yüzeylerin elektrokimyasal sistemlerde mükemmel kapasitörler olarak hareket edebileceğine inanılmadığından, çift tabakayı modellemek için sabit faz elemanları tanımlanmıştır. Elektrokimyasal sistemlerde kapasite özelliklerinin olmaması, metal yüzeyinin homojenliğinden kaynaklanmaktadır. CPE: CPE'nin boyutunu temsil eden Q parametresinden ve yarım dairenin ideal kapasitif davranışından sapmasını açıklayan " n " parametresinden oluşur. n 'nin değeri 0 ile 1 arasında değişir. 1'e eşit olması, yüzeyin ideal bir kondansatör olarak kullanılabileceği anlamına gelir. Başka bir deyişle, n değeri ne kadar yüksekse, metalin yüzeyinin daha pürüzsüz bir filmle kaplandığı anlamına gelir (Ghorbani vd. 2018).

Deneyisel sonuç olarak elde edilen verilerin analizi, ZSimpWin programındaki uyumluluk değerini gösteren ki-kare dağılımı (χ^2 dağılımı) dikkate alınarak hesaplanmıştır. χ^2 'nin değeri Denklem 3.1 ile hesaplanır. χ^2 dağılımı sıfıra ne kadar yakınsa, devre analizinin uyumluluğu o kadar iyidir.

$$\chi^2 = \frac{(\text{Gözlenen} - \text{Beklenen})^2}{(\text{Beklenen})} \quad (4.1)$$

4.1.2.1. Galvaniz ve ZrO_2 -1 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi

Galvanizli numunenin ve ZrO_2 -1 çözeltisiyle 1,3,5 kat kaplanmış numunelerin EIS yöntemi sonucunda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 4.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Galvaniz ve ZrO₂ -1 karşılaştırılması

Şekil 4.4 'de Nyquist diyagramlarının ideal yarı daire olmadıkları ve yarı daire çaplarının 1 kat < galvaniz < 3 kat < 5 kat şeklinde değiştiği görülmektedir. Nyquist diyagramlarına göre 1 katlı numunenin hızlıca deforme olması sebebiyle en küçük çapa sahip olduğu görülmektedir. Kaplama sayısı artıkça galvanizli numuneye göre artış sağladığı görülmektedir.

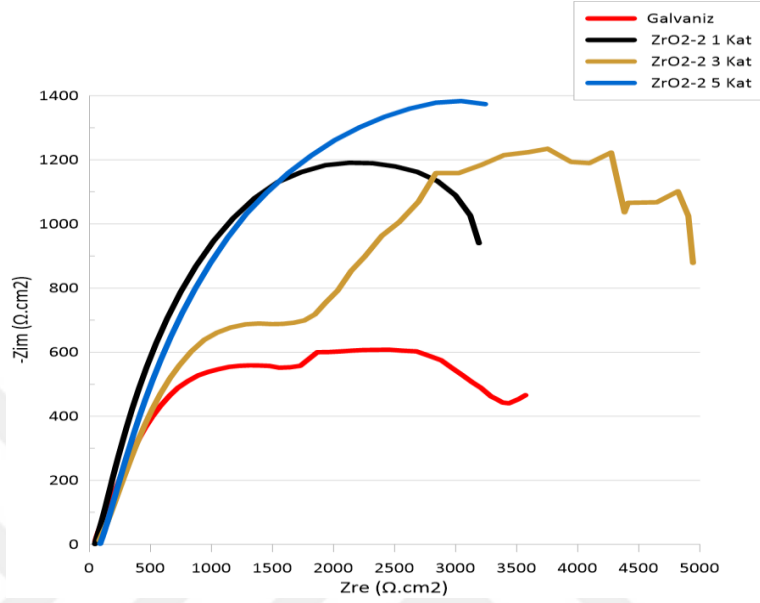
Çizelge 4.3. Galvaniz ve ZrO₂ -1 karşılaştırılması

NUMUNE	Rs	CPEf	nf	Rf	CPEdl	ndl	Rct	R=Rf+Rct
	(Ω)	P (F/cm ²)	(0≤n≤1)	(Ω.cm ²)	P (F/cm ²)	(0≤n≤1)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)
Galvaniz	7,639	0,0003472	0,5473	469,2	0,004558	0,6297	283,8	753
ZrO₂-1 1 Kat	8,859	0,009065	0,6645	441	0,005892	0,7495	29,14	470,14
ZrO₂-1 3 Kat	8,989	0,003038	0,5291	757,8	0,04904	0,5876	5,029	762,829
ZrO₂-1 5 Kat	8,441	0,04839	0,7759	1087	0,01392	0,4917	29,65	1116,65

Çizelge 4.3 incelendiğinde galvanizli numune 1 katlı numuneye göre daha iyi korozyon direnci gösterirken, 3-5 katlı numunelerde ise galvanize göre daha iyi bir korozyon direnci gösterdiği görülmektedir.

4.1.2.2. Galvaniz ve ZrO_2 -2 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi

Galvanizli numunenin ve ZrO_2 -2 çözeltisiyle 1,3,5 kat kaplanmış numunelerin EIS yöntemi sonucunda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 4.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Galvaniz ve ZrO_2 -2 karşılaştırılması

Şekil 4,5’de görüldüğü gibi incelenen sistemde Nyquist diyagramları, çalışılan elektrotun yüzeyinin düzgün olmaması sebebiyle yarı daireler tam olarak oluşmamıştır. Galvanizli numuneye göre kıyaslama yapılırken ZrO_2 -2 kaplı numunelerin çaplarının daha yüksek olup doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir.

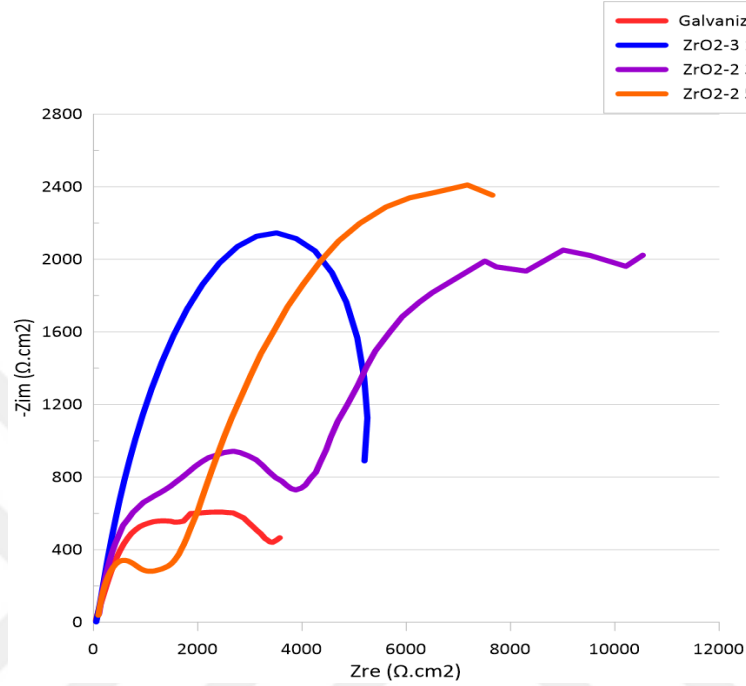
Çizelge 4.4. Galvaniz ve ZrO_2 -2 karşılaştırılması

NUMUNE	R_s	CPE_f	nf	R_f	CPE_{dl}	ndl	R_{ct}	$R=R_f+R_{ct}$
	(Ω)	P (F/cm ²)	($0 \leq n \leq 1$)	($\Omega \cdot cm^2$)	P (F/cm ²)	($0 \leq n \leq 1$)	($\Omega \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2$)
Galvaniz	7,639	0,0003472	0,5473	469,2	0,004558	0,6297	283,8	753
ZrO₂-2 1 Kat	8,688	0,002632	0,6391	723,4	0,0003374	0,9282	101,8	825,2
ZrO₂-2 3 Kat	14,96	0,0003643	0,5501	594,8	0,003511	0,7451	537,2	1132
ZrO₂-2 5 Kat	16,98	0,00341	0,5858	962,6	0,0004453	0,8465	74,6	1037,2

Çizelge 4.4 incelendiğinde 1-3-5 katlı kaplanmış numunelerin galvanizli numune göre daha iyi bir korozyon direnci gösterdiği görülmektedir.

4.1.2.3. Galvaniz ve ZrO_2 -3 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi

Galvanizli numunenin ve ZrO_2 -3 çözeltisiyle 1,3,5 kat kaplanmış numunelerin EIS yöntemi sonucunda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 4.6 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Galvaniz ve ZrO_2 -3 karşılaştırılması

Şekil 4.6'de görüldüğü gibi incelenen sistemde Nyquist diyagramları, çalışılan elektrotun yüzeyinin düzgün olmaması sebebiyle yarı daireler tam olarak oluşmamıştır. Çözelti oranının artırılmasıyla elde edilen ZrO_2 -3 çözeltisiyle yapılan kaplama sonucunda yük transfer hızı üzerinde etkili olmuş yani korozyon hız reaksiyonlarını yavaşlatmıştır. Nyquist diyagramlarındaki genişleme bunu desteklemektedir.

Çizelge 4.5. Galvaniz ve ZrO_2 -3 karşılaştırılması

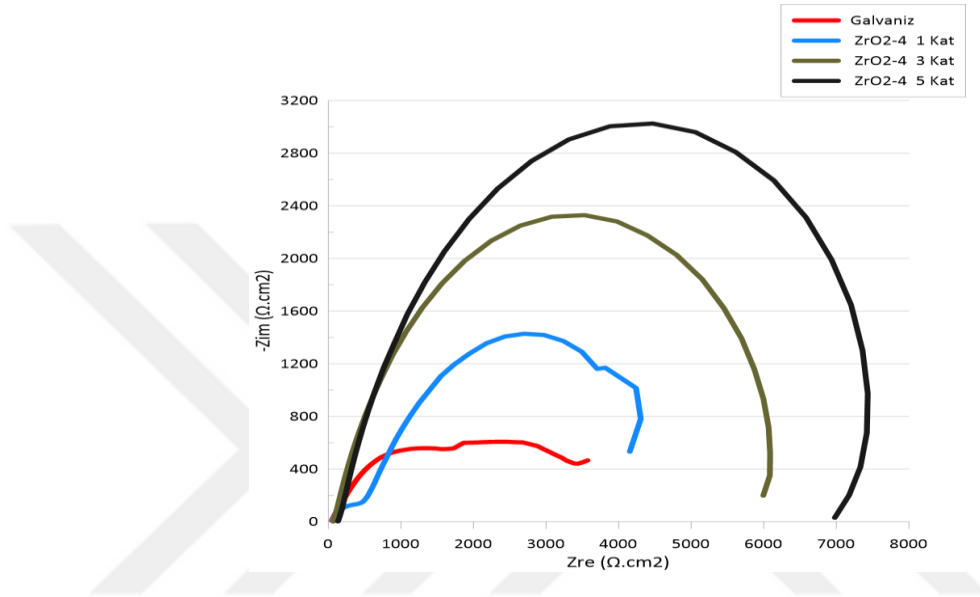
NUMUNE	R_s	CPE_f	nf	R_f	CPE_{dl}	ndl	R_{ct}	$R=R_f+R_{ct}$
	(Ω)	P (F/cm ²)	($0 \leq n \leq 1$)	($\Omega \cdot cm^2$)	P (F/cm ²)	($0 \leq n \leq 1$)	($\Omega \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2$)
Galvaniz	7,639	0,0003472	0,5473	469,2	0,004558	0,6297	283,8	753
ZrO₂-3 1 Kat	8,424	0,0009752	0,6732	1011	0,0006584	0,5552	39,49	1050,49
ZrO₂-3 3 Kat	11,83	0,0000231	0,6321	2317	0,001366	0,4634	581,9	2898,9
ZrO₂-3 5 Kat	13,22	1,151E-05	0,7143	2948	0,001928	0,4616	206,5	3154,5

Çizelge 4.5 incelendiğinde ZrO_2 -1 çözeltisinin daha yoğunlaştırılması sonucunda elde ettiğimiz ZrO_2 -3 çözeltimizin bu değişime bağlı olarak korozyon direncinin artırılmasına olumlu katkı sağlamıştır. Galvanizli numuneyle kıyaslandığında

aradaki korozyon direnci farkının kaplanmış numuneler lehine daha yükseldiği net olarak gözükmemektedir. Bununla beraber kaplama katının artmasına bağlı olarak bir artış olduğu da saptanmaktadır.

4.1.2.4. Galvaniz ve ZrO_2 -4 ile kaplanmış numunenin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi

Galvanizli numunenin ve ZrO_2 -4 çözeltisiyle 1.3.5 kat kaplanmış numunelerin EIS yöntemi sonucunda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 4.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Galvaniz ve ZrO_2 -4 karşılaştırılması

Şekil 4.7’de yer alan Nyquist diyagramlarının ZrO_2 -4 kaplı numunelerin galvanizli numuneye karşı elde edilen eğriye kıyasla daha büyük çaplara sahip olduğu görülmektedir. Kaplama sayısı arttıkça çap artışı meydana gelmiştir. Bu nedenle koruyucu etkinliğini doğru orantılı olarak arttırdığını göstermektedir.

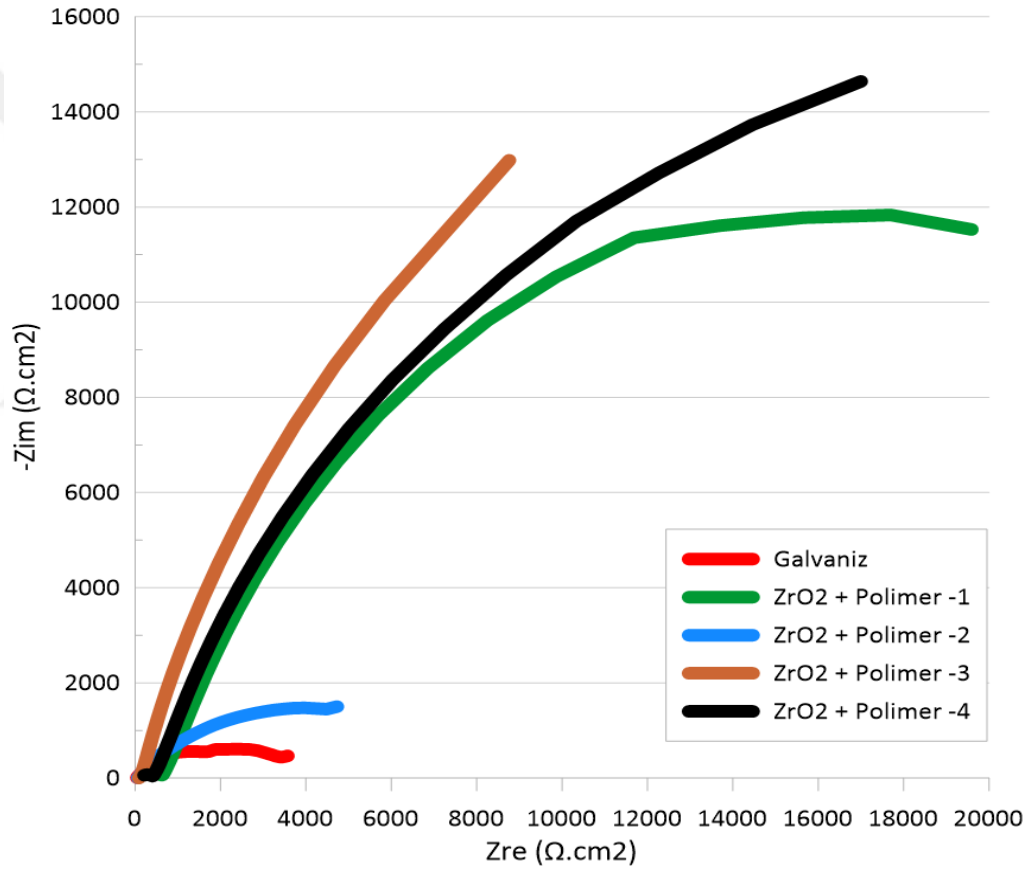
Çizelge 4.6. Galvaniz ve ZrO_2 -4 karşılaştırılması

NUMUNE	R_s	CPE_f	n_f	R_f	CPE_{dl}	n_{dl}	R_{ct}	$R=R_f+R_{ct}$
	(Ω)	P (F/cm ²)	($0 \leq n \leq 1$)	($\Omega \cdot cm^2$)	P (F/cm ²)	($0 \leq n \leq 1$)	($\Omega \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2$)
Galvaniz	7,639	0,0003472	0,5473	469,2	0,004558	0,6297	283,8	753
ZrO_2-4 1 Kat	8,794	0,0002735	0,5522	879,2	0,002172	0,7193	103,6	982,8
ZrO_2-4 3 Kat	13,41	0,0005065	0,7866	1237	0,0002956	0,7805	31,46	1268,46
ZrO_2-4 5 Kat	26,15	0,0003301	0,8132	1502	0,0003013	0,8069	35,51	1537,51

Çizelge 4.6 incelendiğinde ZrO_2 -2 çözeltisinin daha yoğunlaştırılması sonucunda elde ettiğimiz ZrO_2 -4 çözeltimiz bu değişime bağlı olarak korozyon direncinin artırılmasına olumlu katkı sağlamıştır. Galvanizli numuneyle kıyaslandığında aradaki korozyon direnci farkının kaplanmış numuneler lehine daha yükseldiği net olarak gözükmemektedir. Bununla beraber kaplama katının artmasına bağlı olarak korozyon direnci artışı olduğu saptanmaktadır.

4.1.2.5. Galvaniz ve ZrO_2 + Polimer -1, ZrO_2 + Polimer -2, ZrO_2 + Polimer -3, ZrO_2 + Polimer -4 ile kaplanmış numunelerinin korozyonunun EIS yöntemi ile incelenmesi

Galvanizli numunenin ve ZrO_2 + Polimer -1, ZrO_2 + Polimer -2, ZrO_2 + Polimer -3, ZrO_2 + Polimer -4 ile kaplanmış numunelerin EIS yöntemi sonucunda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil.4.8 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Galvaniz ve ZrO_2 + Polimer katkılı numunelerin karşılaştırılması

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi incelenen sistemde Nyquist diyagramları, çalışılan elektrotun yüzeyinin düzgün olmaması sebebiyle yarı daireler tam olarak oluşmamıştır. Polimer katkısı etkili olmuş ve korozyon hız reaksiyonlarını yavaşlattığı görülmektedir. Nyquist diyagramlarındaki genişleme bunu saptamamızı sağlıyor.

Çizelge 4.7. Galvaniz ve ZrO₂ +Polimer katkılı numunelerin karşılaştırılması

NUMUNE	Rs	CPEf	nf	Rf	CPEdl	ndl	Rct	R=Rf+Rct
	(Ω)	P (F/cm ²)	(0≤n≤1)	(Ω.cm ²)	P (F/cm ²)	(0≤n≤1)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)
Galvaniz	7,639	0,0003472	0,5473	469,2	0,004558	0,6297	283,8	753
ZrO₂ + Polimer -1	33,68	0,0004613	0,7641	6192	1,534E-05	0,5652	90,62	6282,62
ZrO₂ + Polimer -2	11,2	0,002205	0,6825	2209	0,0004604	0,8491	51,82	2260,82
ZrO₂ + Polimer -3	17,9	0,001622	0,7909	10170	0,001863	0,8277	24,8	10194,8
ZrO₂ + Polimer -4	34,61	1,495E-05	0,5701	6677	0,0004471	0,7653	97,13	6774,13

Çizelge 4.7 incelendiğinde ZrO₂-1, ZrO₂-2, ZrO₂-3, ZrO₂-4 çözeltilerine polimer katkısı yapmamız ile korozyon direnci çok daha üst seviyelere çıkmıştır. Galvanizli numune ile aradaki farkın iyice açıldığı daha iyi gözlenmektedir.

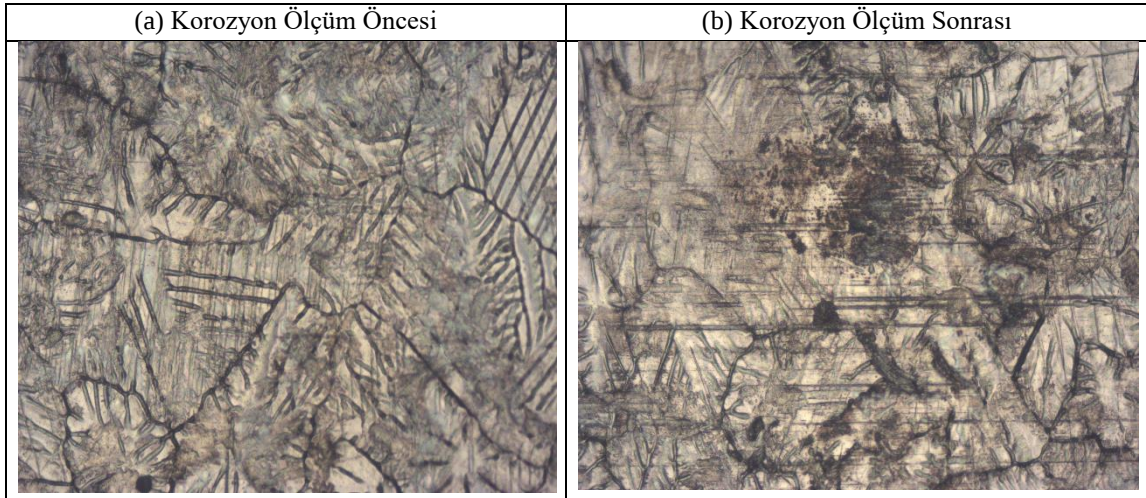
4.2. Yüzey Analizi

4.2.1. Polarizasyon mikroskobu görüntüleri

Polarize mikroskopla 10x büyütme ile alınan yüzey görüntüleri aşağıda Şekil 4.9-4.17 arasında verilmiştir.

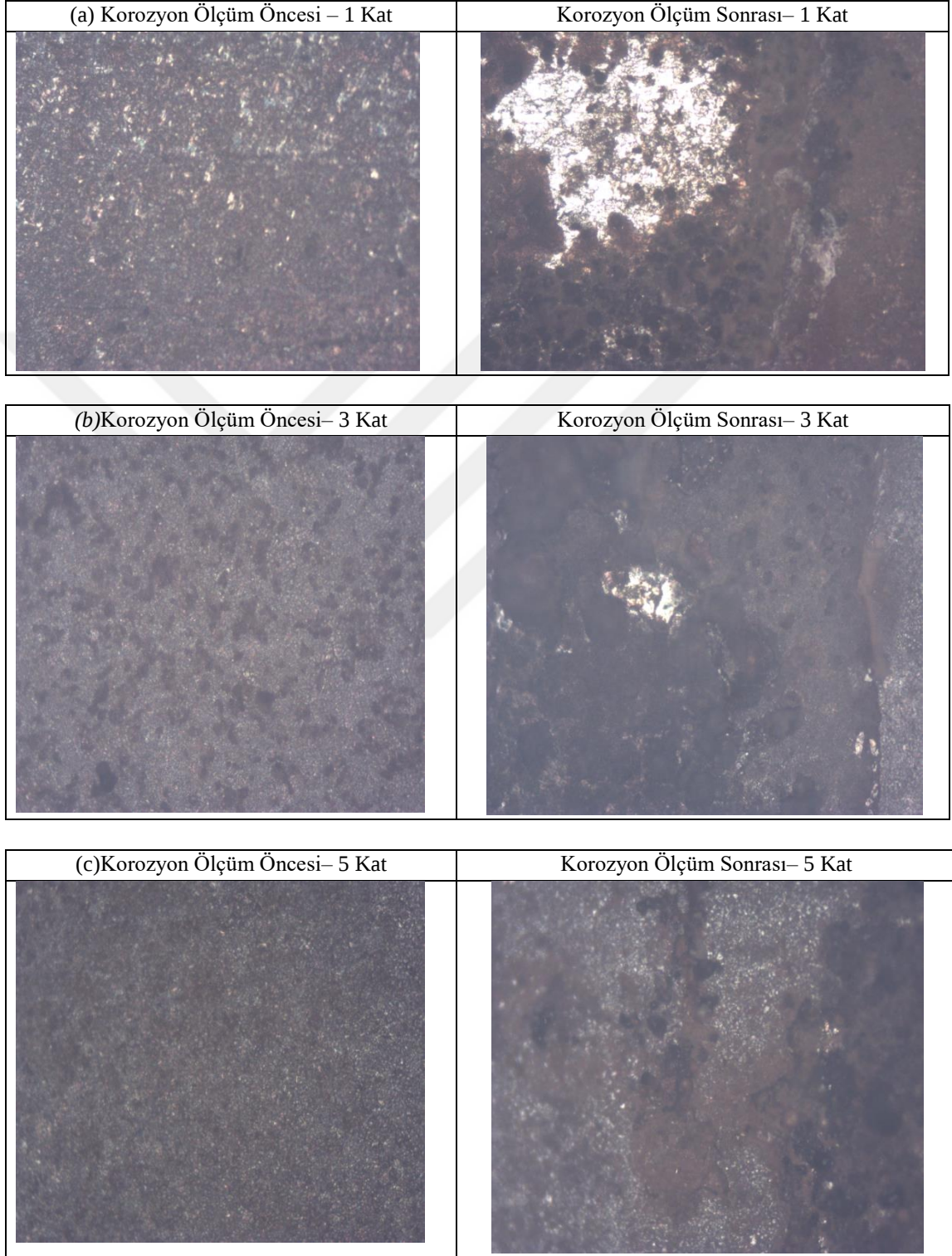
4.2.1.1. Galvanizli numune

Galvanizli numunenin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.9'de gösterildiği gibidir.

**Şekil 4.9.** a) deney öncesi; b) deney sonrası galvaniz numune

4.2.1.2. ZrO_2 -1 ile kaplanmış numune

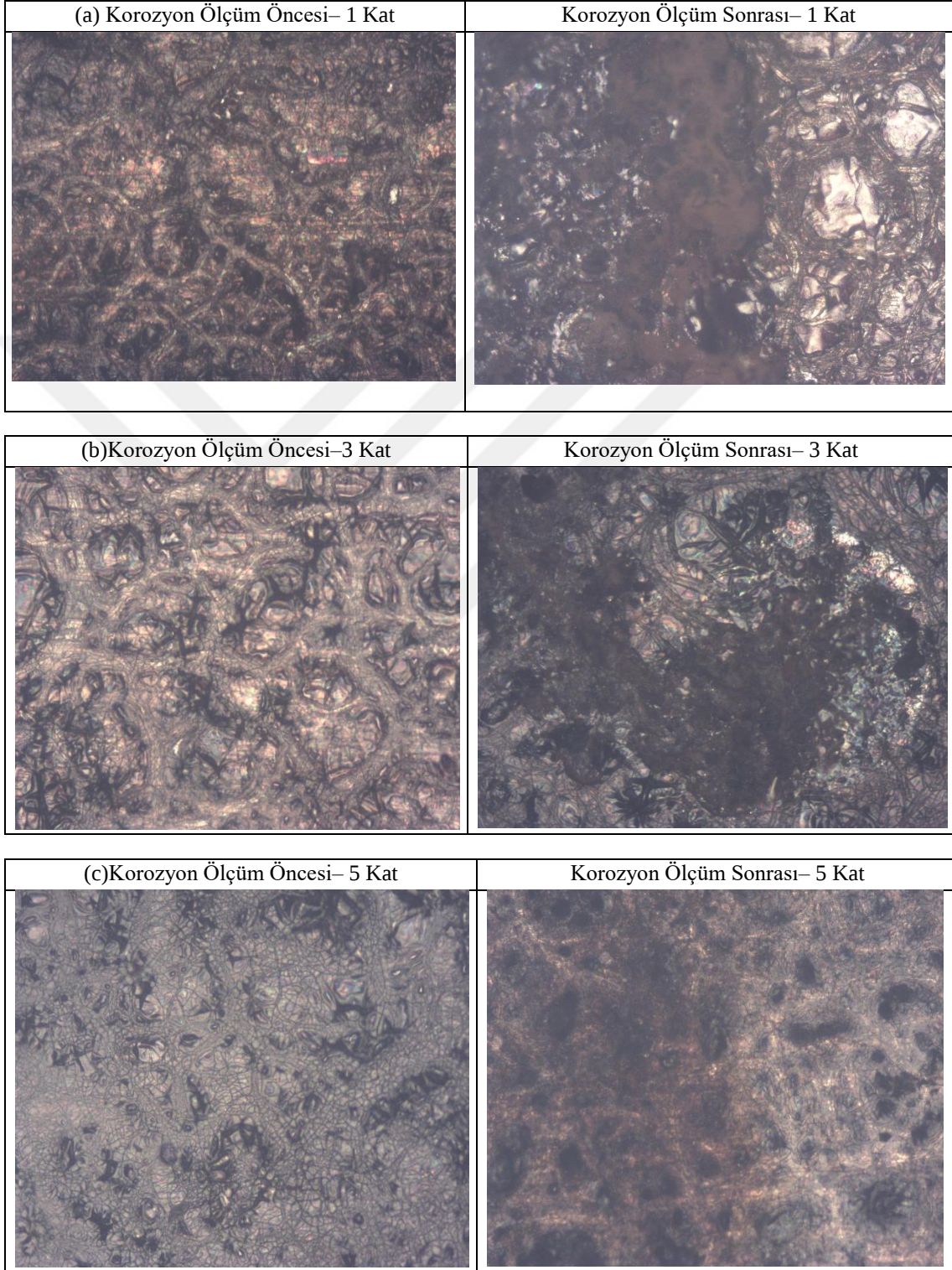
ZrO_2 -1 çözeltisi ile kaplanmış 1-3-5 katlı numunelerin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.10'da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.10. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO_2 -1 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.3. ZrO_2 -2 ile kaplanmış numune

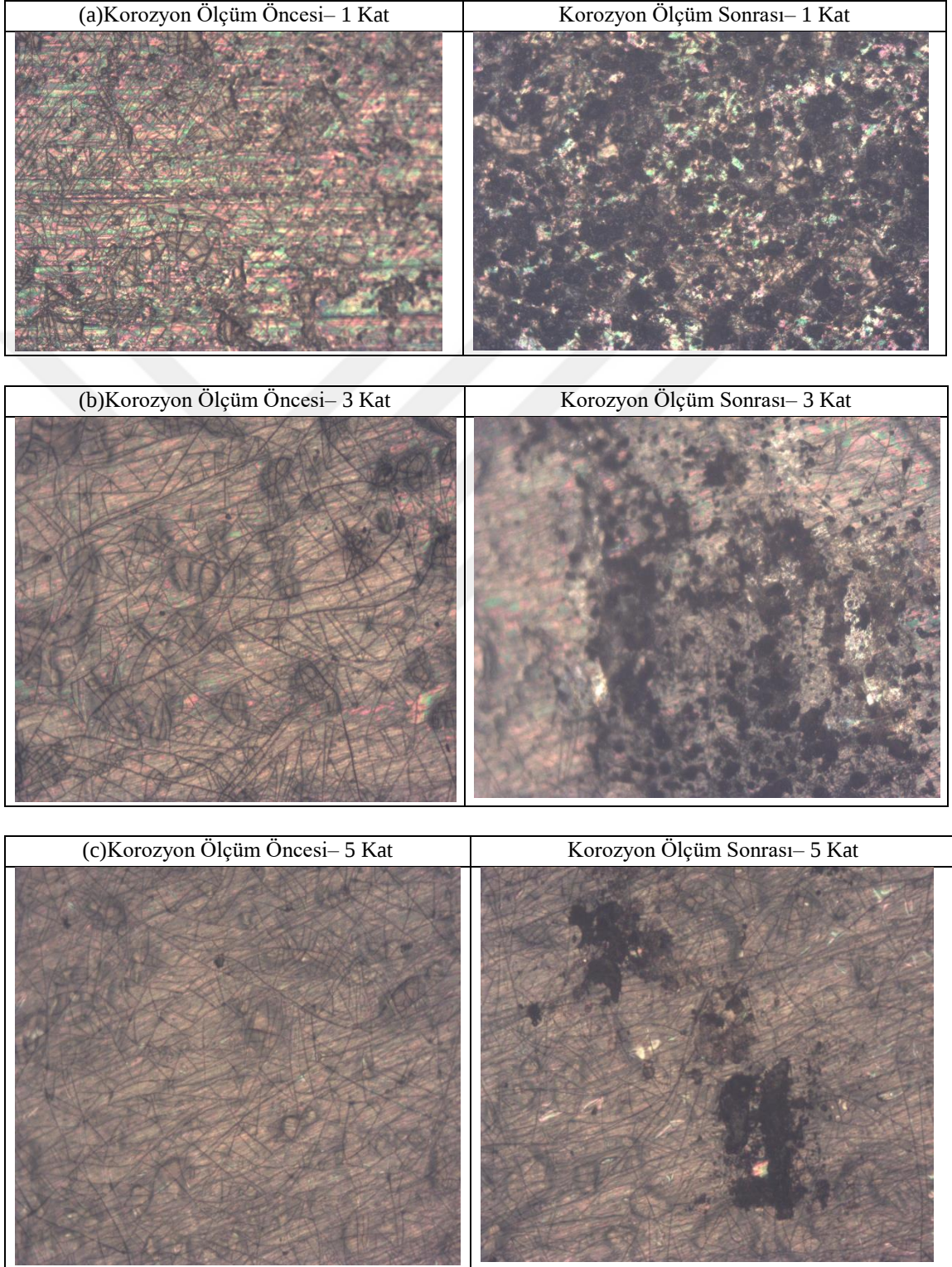
ZrO_2 -2 çözeltisi ile kaplanmış 1-3-5 katlı numunelerin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.11’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.11. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO_2 -2 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.4. ZrO_2 -3 ile kaplanmış numune

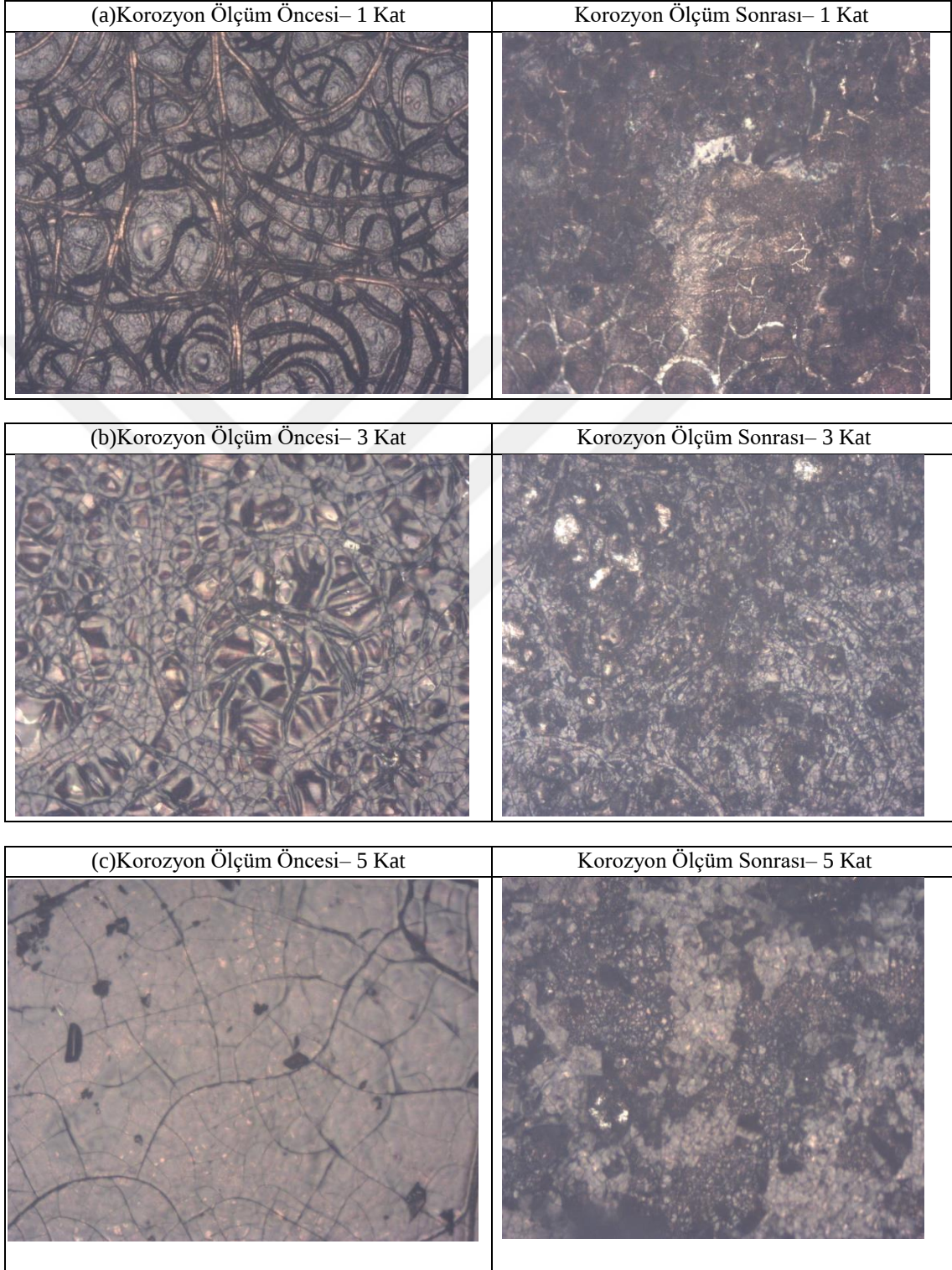
ZrO_2 -3 çözeltisi ile kaplanmış 1-3-5 katlı numunelerin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.12’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.12. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO_2 -3 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.5. ZrO_2 -4 ile kaplanmış numune

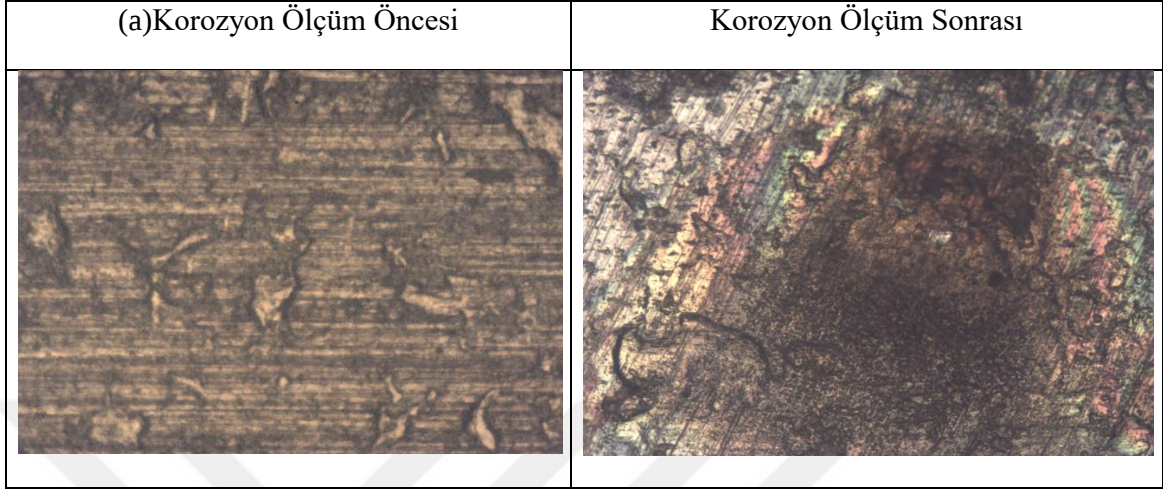
ZrO_2 -4 çözeltisi ile kaplanmış 1-3-5 katlı numunelerin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.13’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.13. a) 1 kat; b) 3 kat; c) 5kat ZrO_2 -4 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.6. ZrO_2 + Polimer -1 ile kaplanmış numune

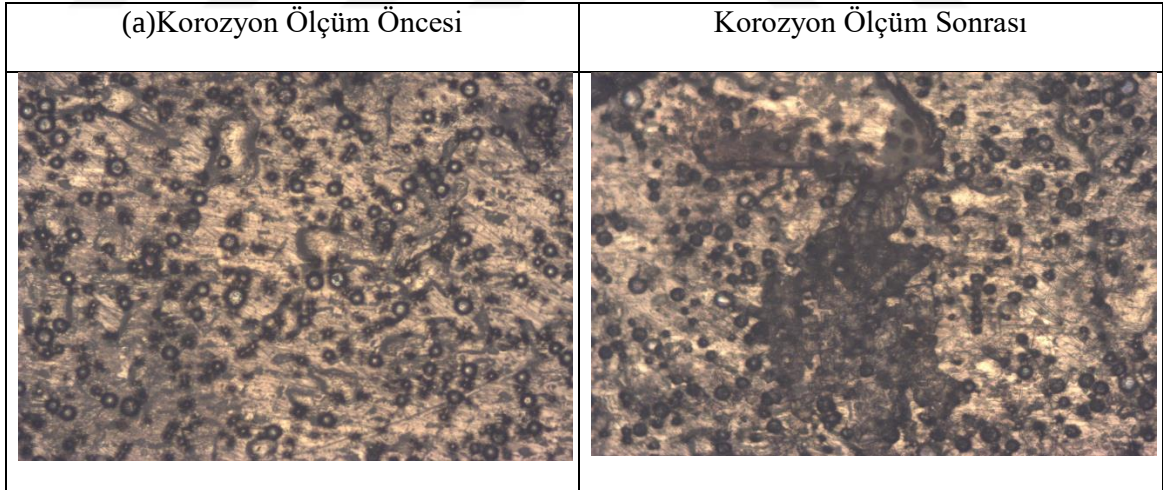
ZrO_2 + Polimer -1 çözeltisi ile kaplanmış numunenin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.14’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.14. ZrO_2 + Polimer -1 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.7. ZrO_2 + Polimer -2 ile kaplanmış numune

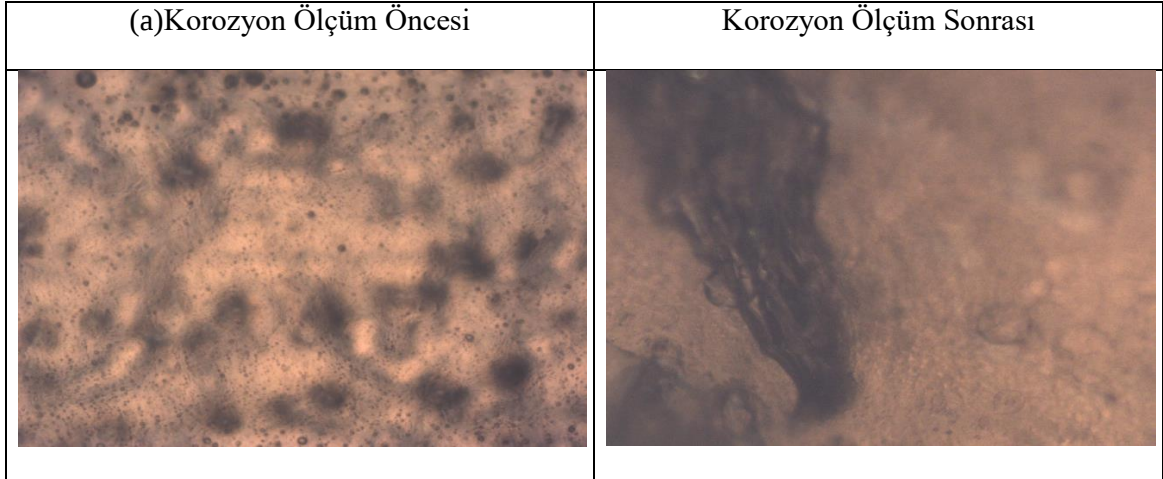
ZrO_2 + Polimer -2 çözeltisi ile kaplanmış numunenin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.15’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.15. ZrO_2 + Polimer -2 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.8. ZrO_2 + Polimer -3 ile kaplanmış numune

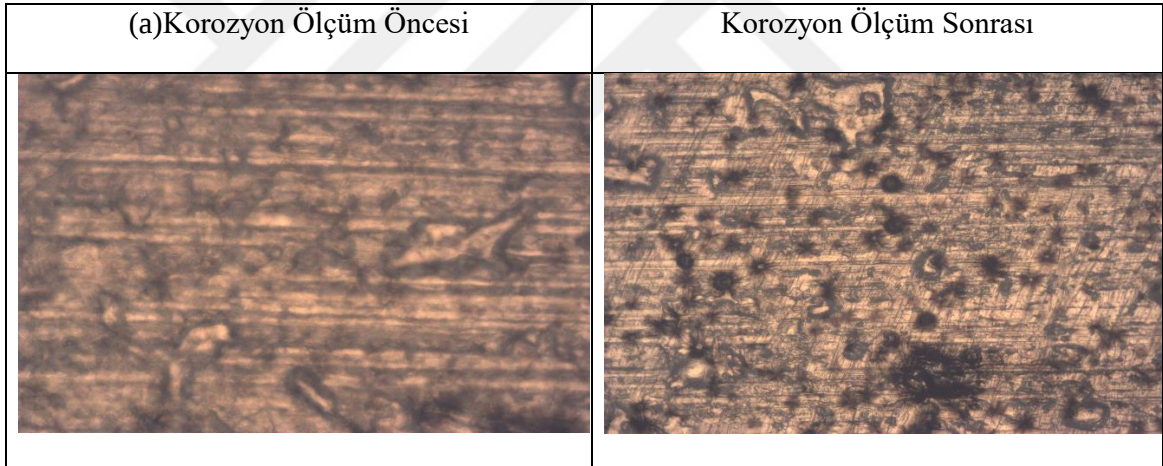
ZrO_2 + Polimer -3 çözeltisi ile kaplanmış numunenin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.16’da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.16. ZrO_2 + Polimer -3 filmlerinin yüzey görüntüleri

4.2.1.9. ZrO_2 + Polimer -4 ile kaplanmış numune

ZrO_2 + Polimer -4 çözeltisi ile kaplanmış numunenin korozyon ölçüm öncesi ve sonrası yüzey resimleri Şekil 4.17’de gösterildiği gibidir.



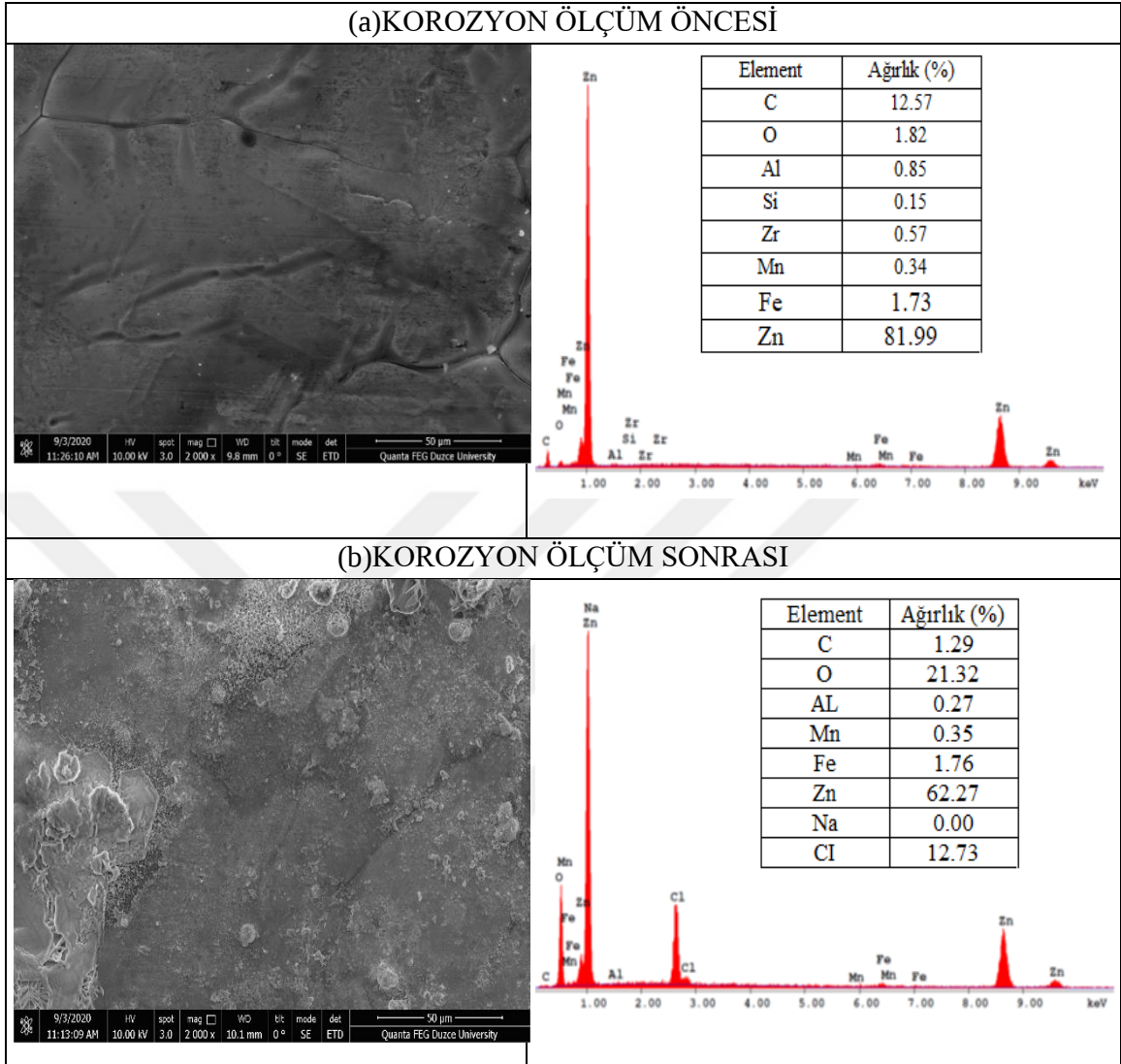
Şekil 4.17. ZrO_2 + Polimer -4 filmlerinin yüzey görüntüleri

Polarizasyon mikroskobu görüntüleri incelendiğinde katkısız numunelerimizin yoğunluk ve kat artışı, katkılı numunelerimizin ise katkı miktarı ve yoğunluk artışı ile doğrultulu olarak korozyon nedeniyle oluşan tahribatın azalış gösterdiği görülmüştür. Anwar vd. 2017 çalışmasında elde edildiği gibi kaplanmış numunelerin kat artışı neticesinde tahribatın azalış göstermesi bu durumu destekler niteliktedir.

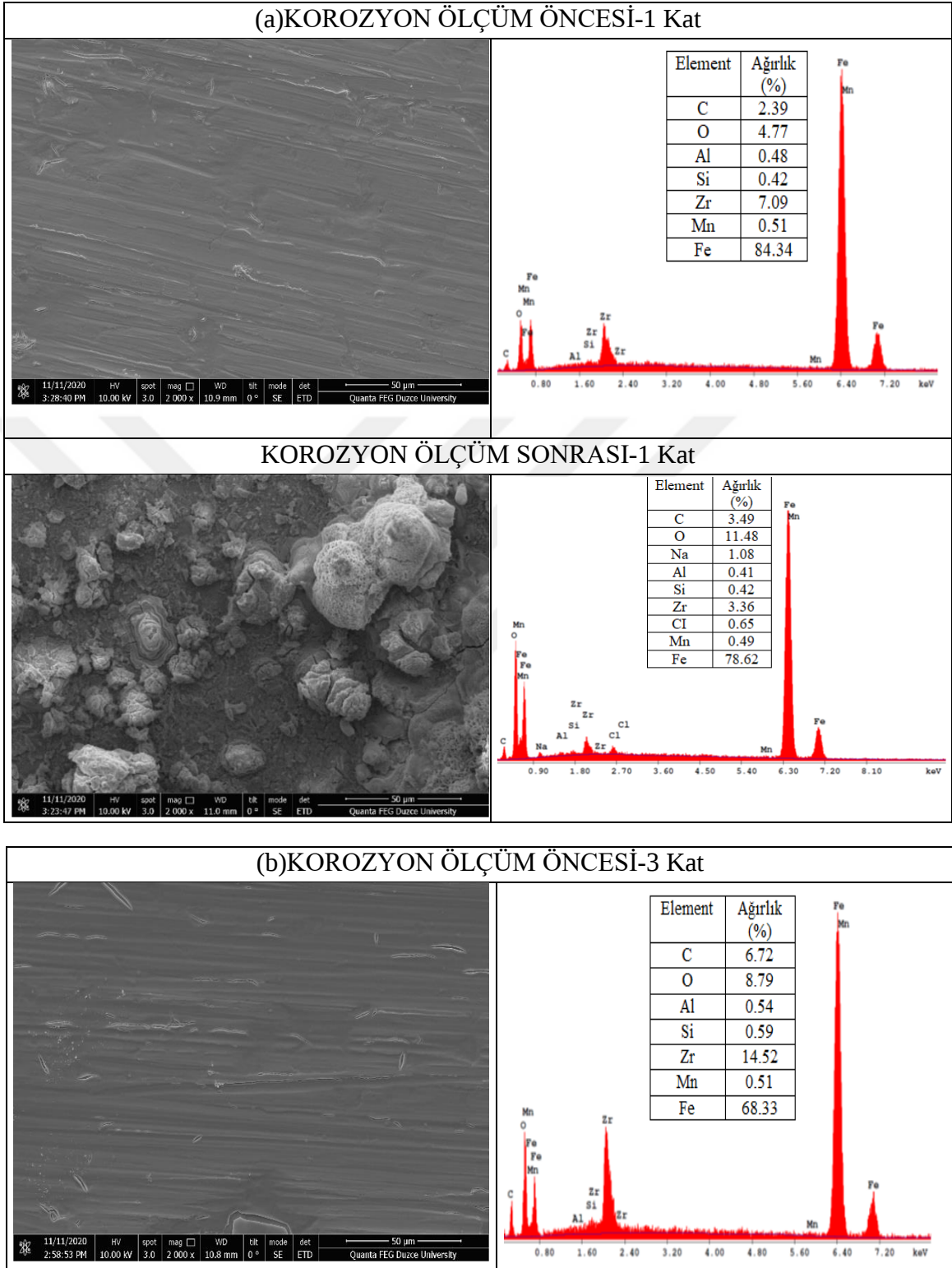
4.2.2. SEM-EDS analizleri

EIS deneyleri sonrası %3,5 NaCl ortamına maruz bırakılan galvaniz ve kaplanmış numunelerin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin SEM ve EDS analizleri Şekil 4.18-4.26 arasında gösterilmiştir.

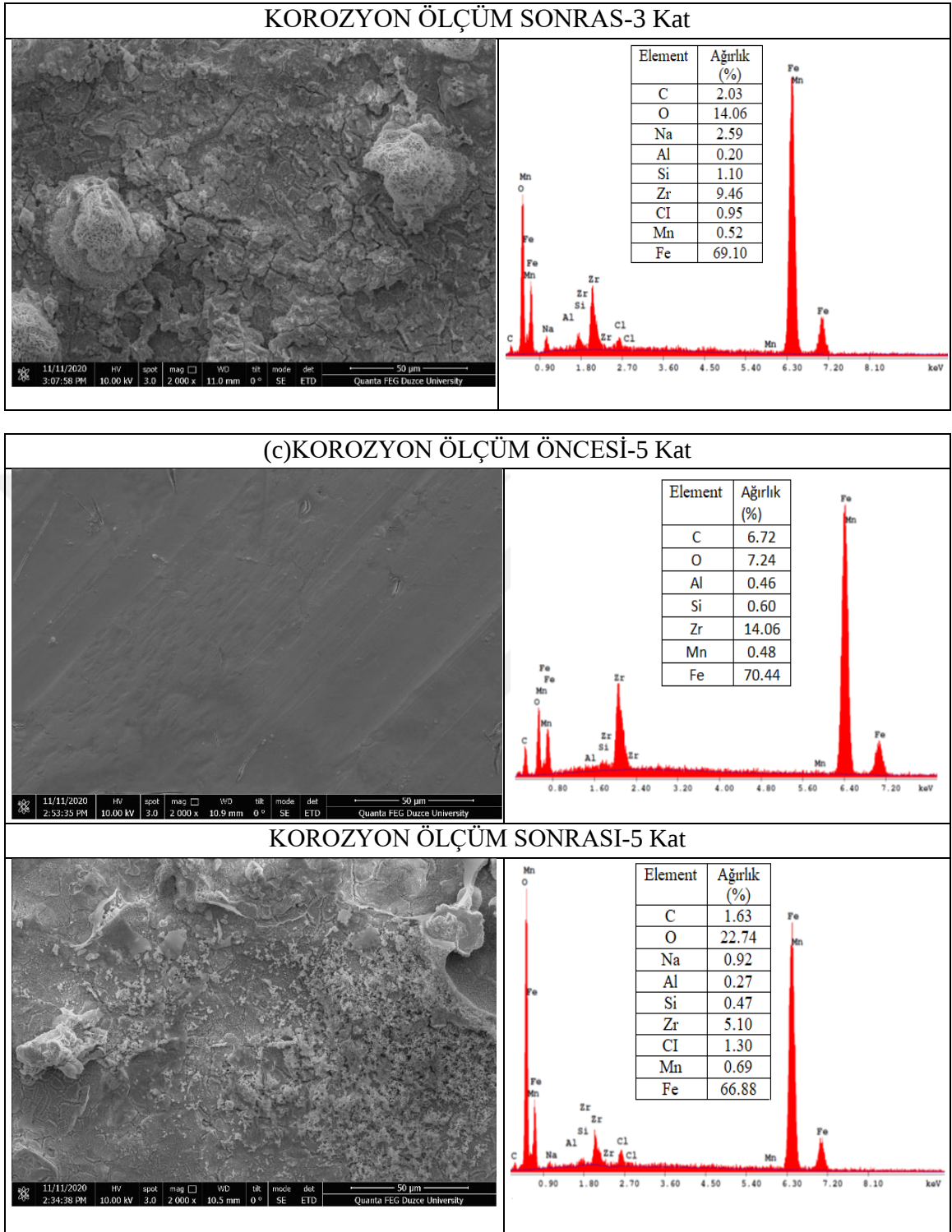
4.2.2.1. Galvanizli numunenin SEM-EDS analizleri



Şekil 4.18. EIS yöntemi sonrası galvanizli numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi; **a)** ölçüm öncesi; **b)** ölçüm sonrası

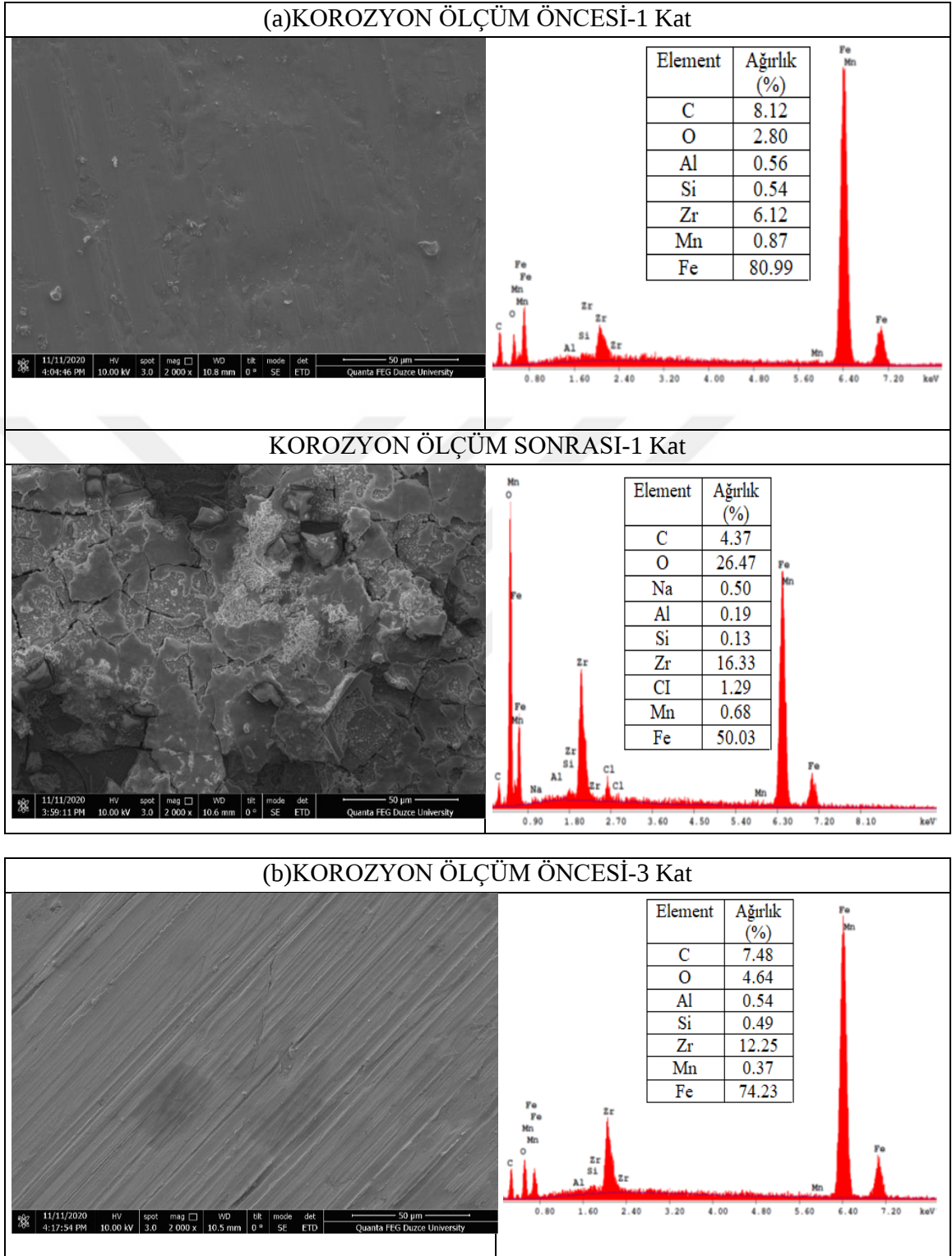
4.2.2.2. ZrO_2 -1 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri

Şekil 4.19. EIS yöntemi sonrası ZrO_2 -1 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi **a)** 1 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **b)** 3 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **c)** 5 Kat ölçüm öncesi ve sonrası.

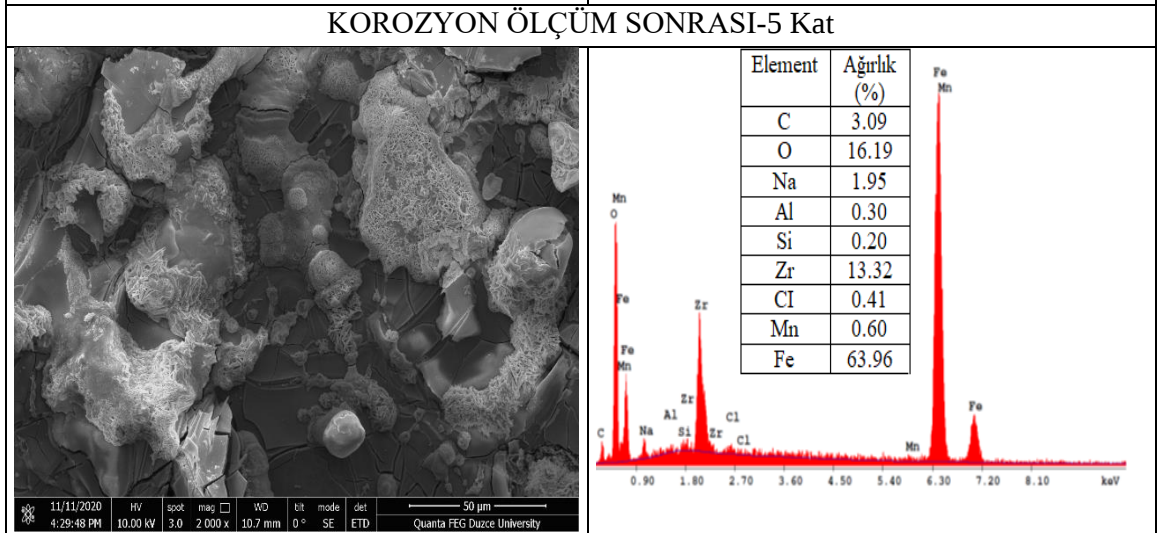
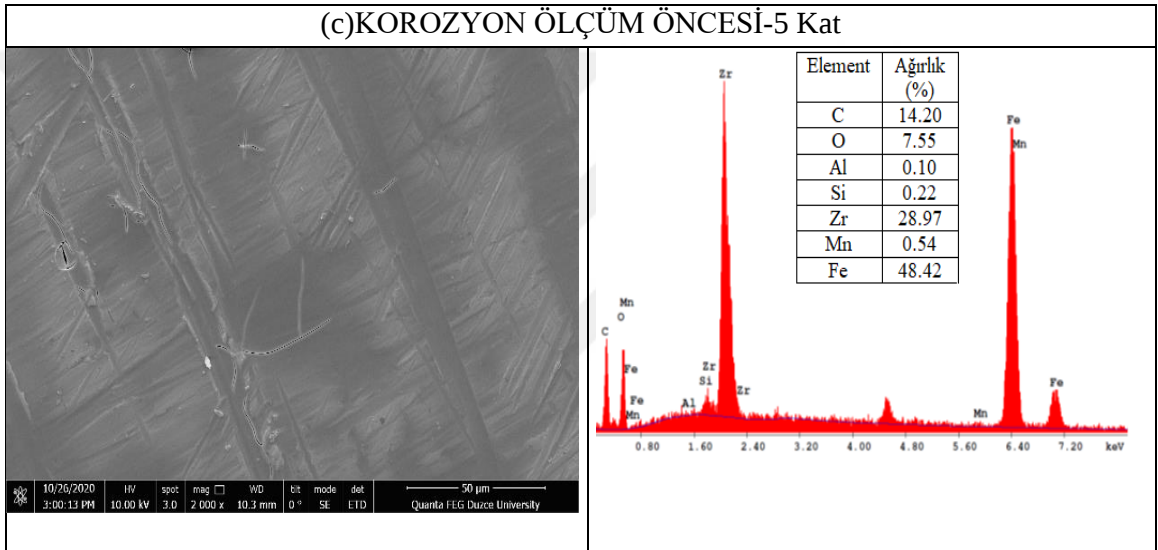
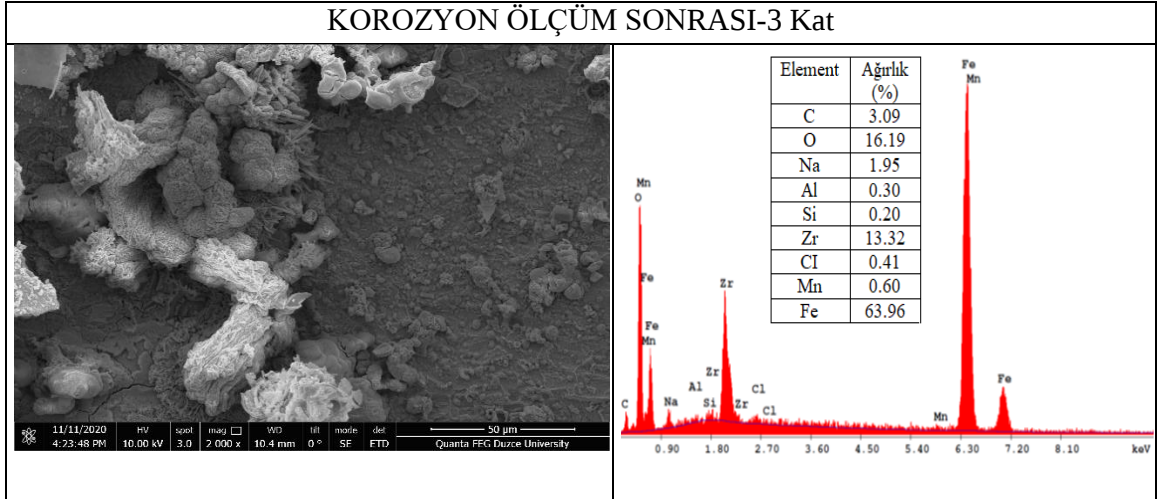


Şekil 4.19'un devamı.

4.2.2.3. ZrO₂ -2 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri

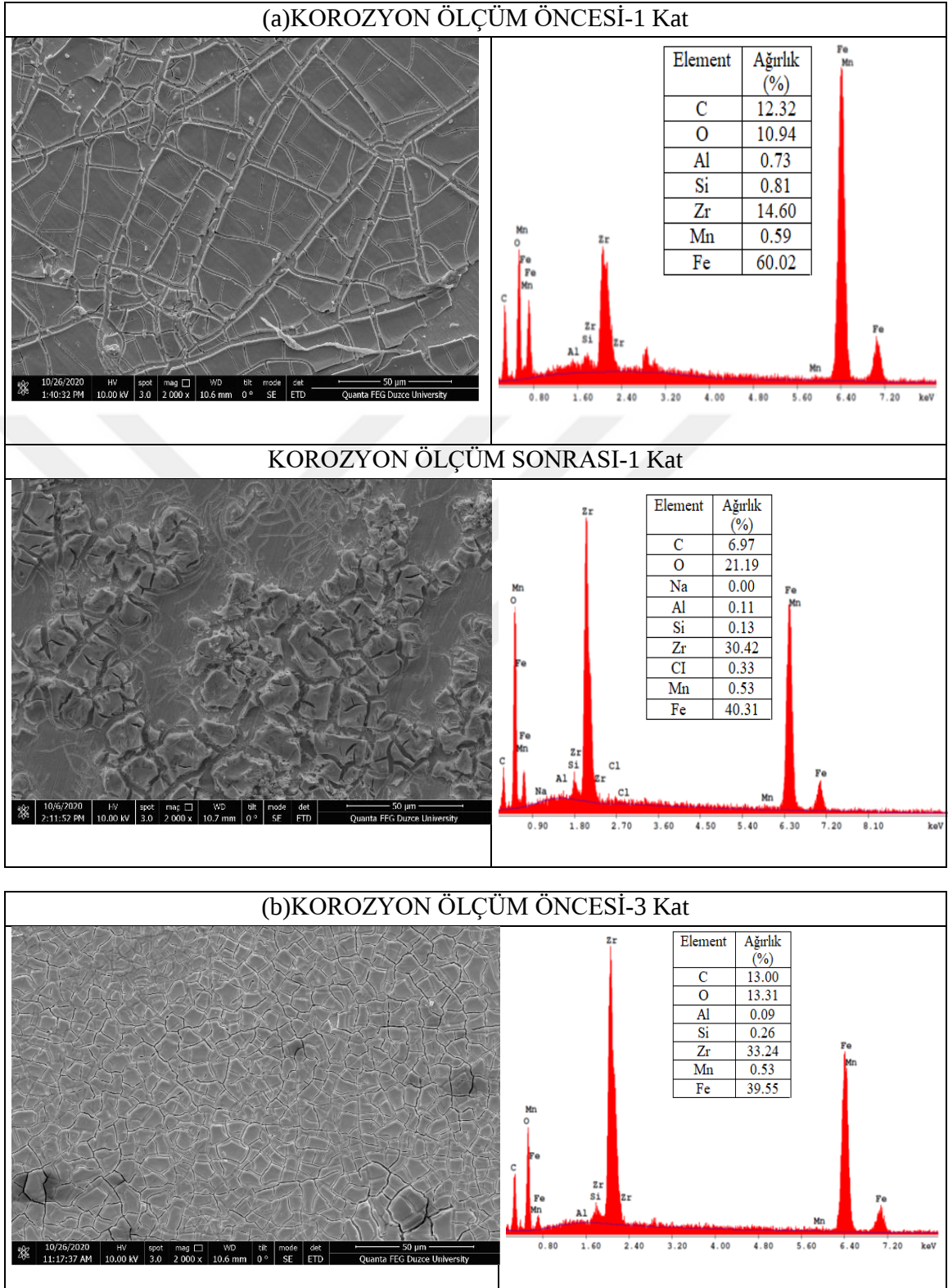


Şekil 4.20. EIS yöntemi sonrası ZrO₂ -2 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi **a)** 1 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **b)** 3 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **c)** 5 Kat ölçüm öncesi ve sonrası.

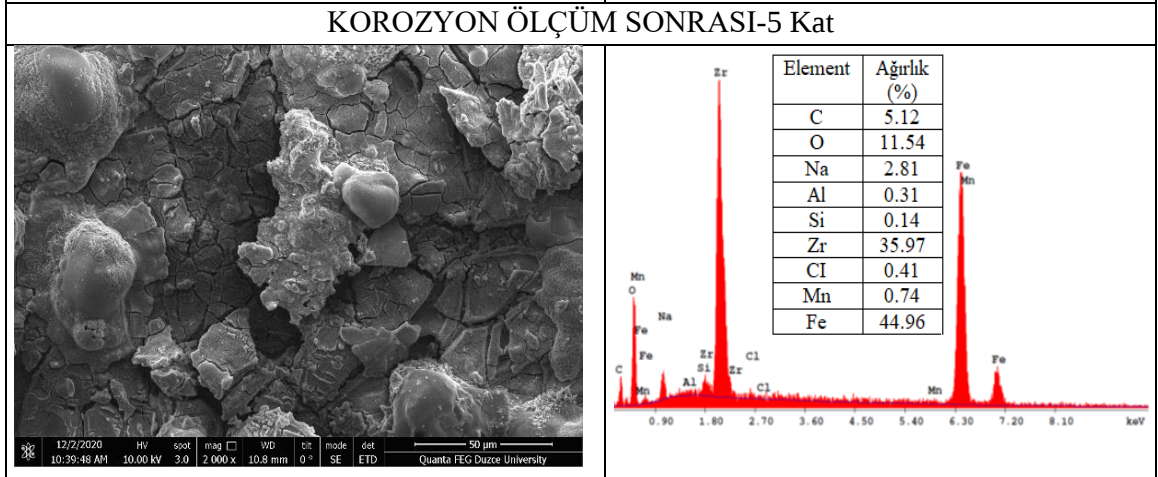
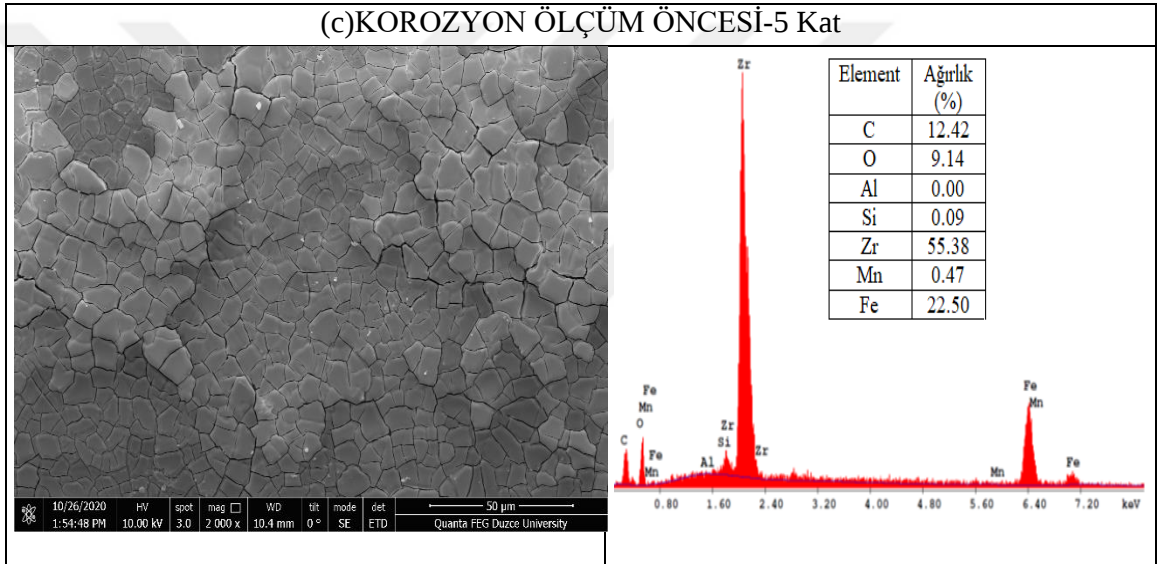
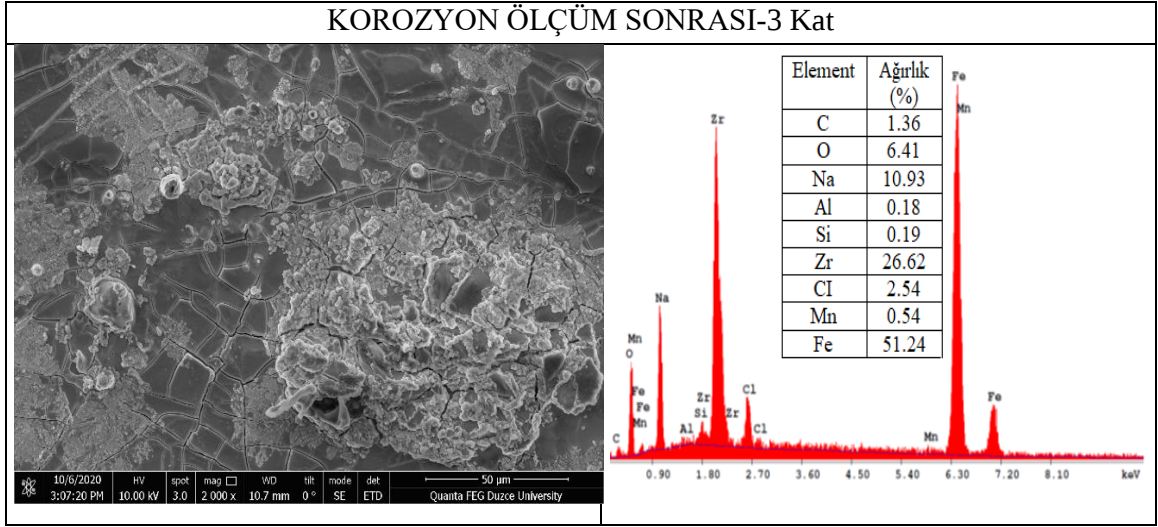


Şekil 4.20'nin devamı.

4.2.2.4. ZrO₂ -3 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri

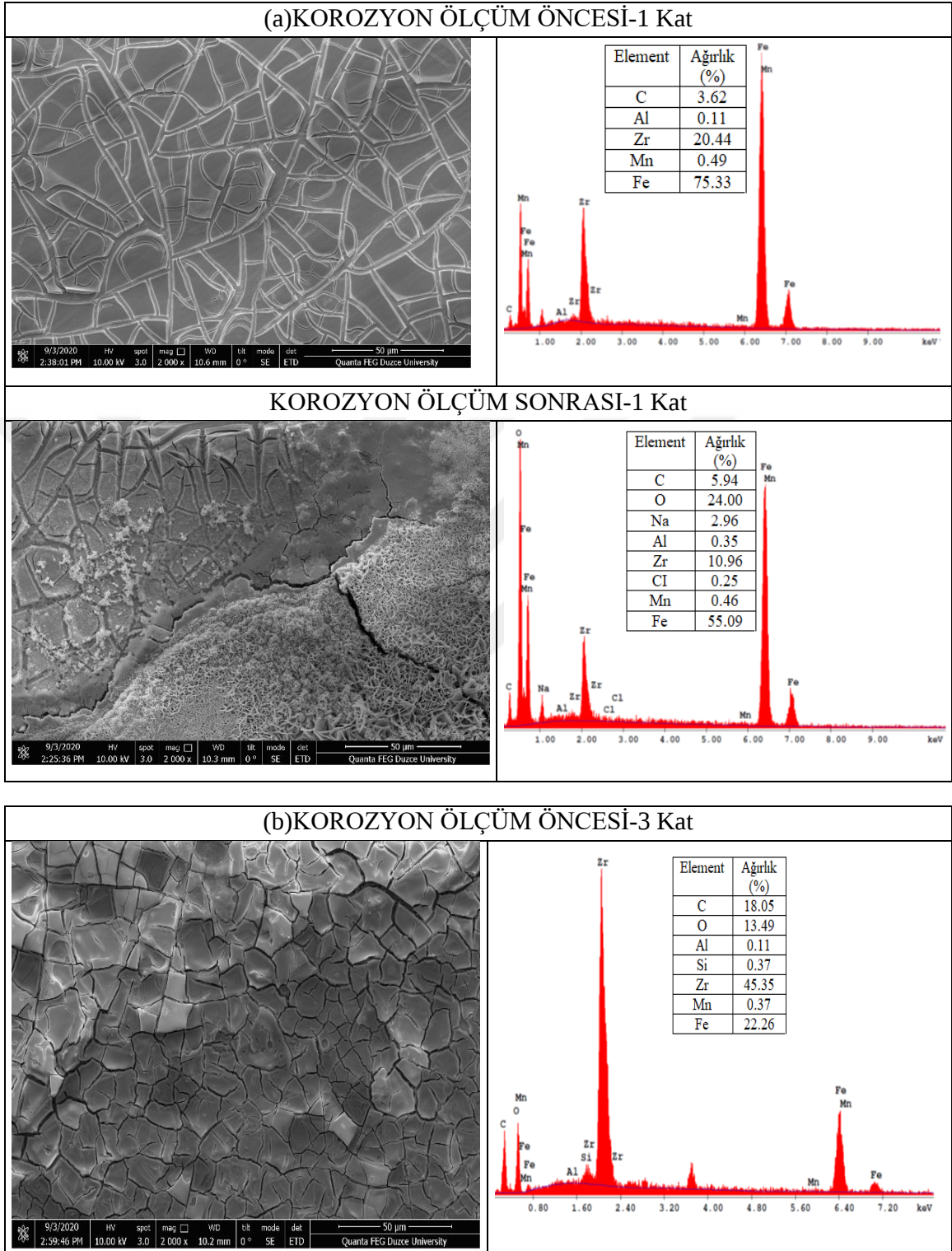


Şekil 4.21. EIS yöntemi sonrası ZrO₂ -3 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi **a)** 1 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **b)** 3 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **c)** 5 Kat ölçüm öncesi ve sonrası.

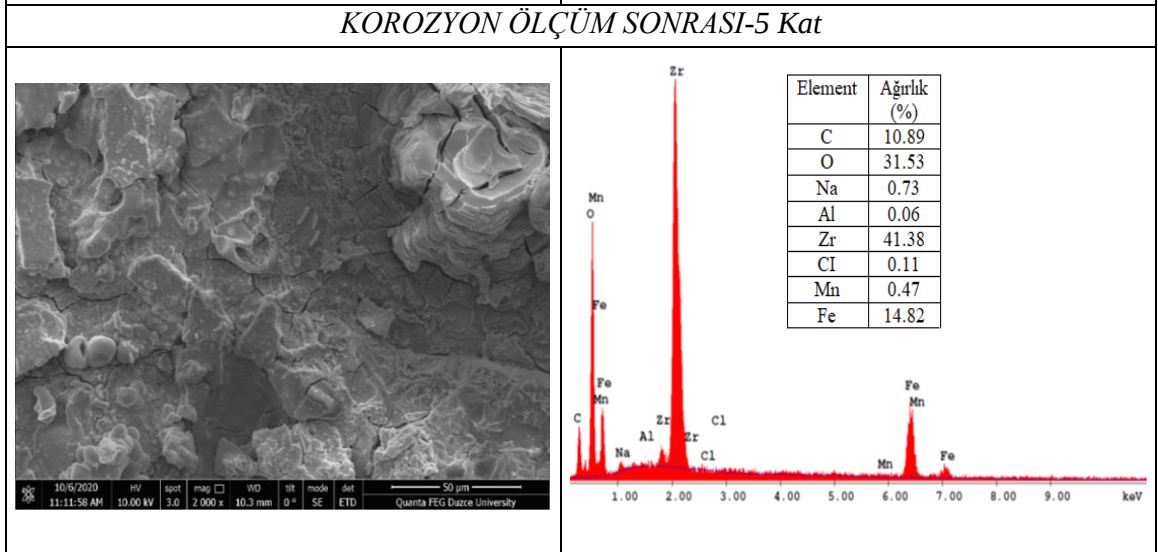
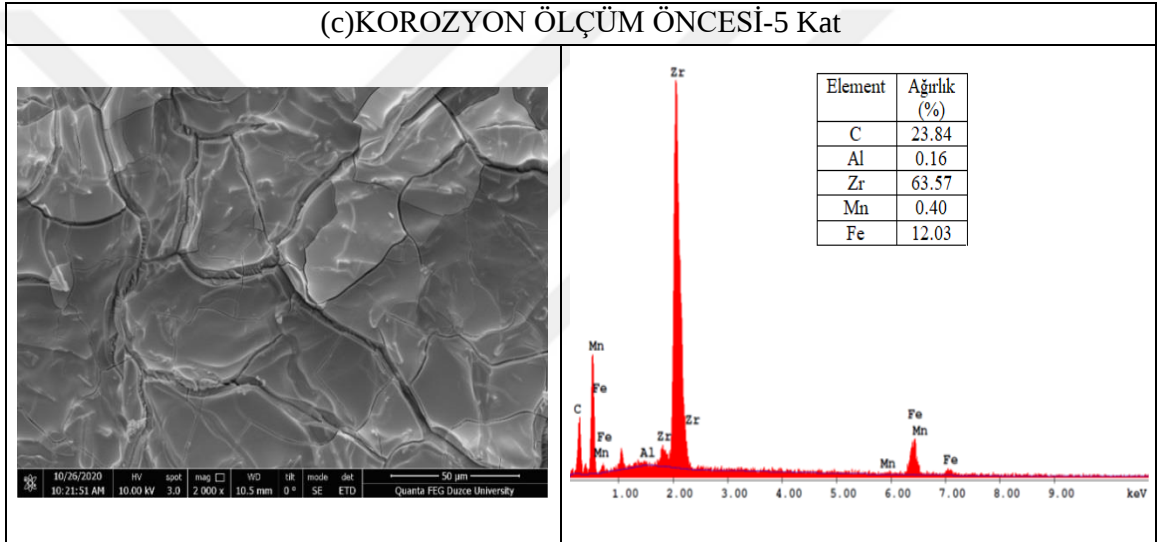
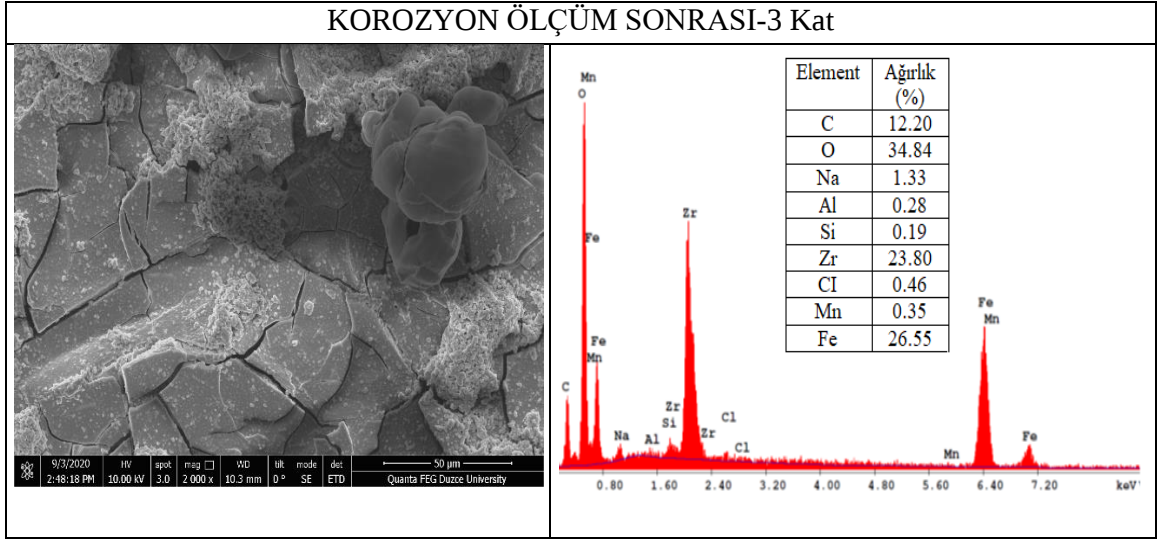


Şekil 4.21'in devamı.

4.2.2.5. ZrO₂ -4 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri

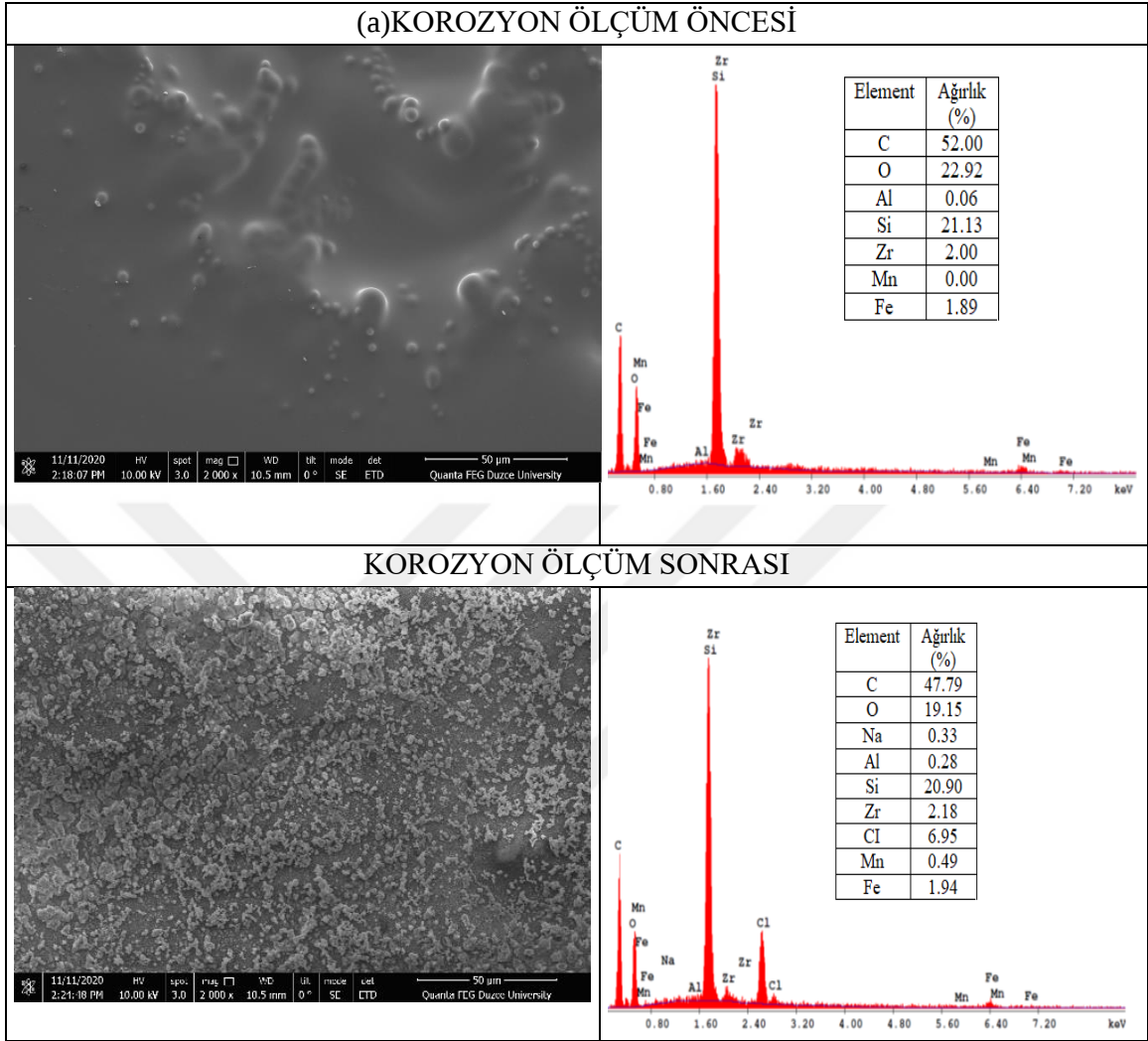


Şekil 4.22. EIS yöntemi sonrası ZrO₂ -4 ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi **a)** 1 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **b)** 3 Kat ölçüm öncesi ve sonrası; **c)** 5 Kat ölçüm öncesi ve sonrası.



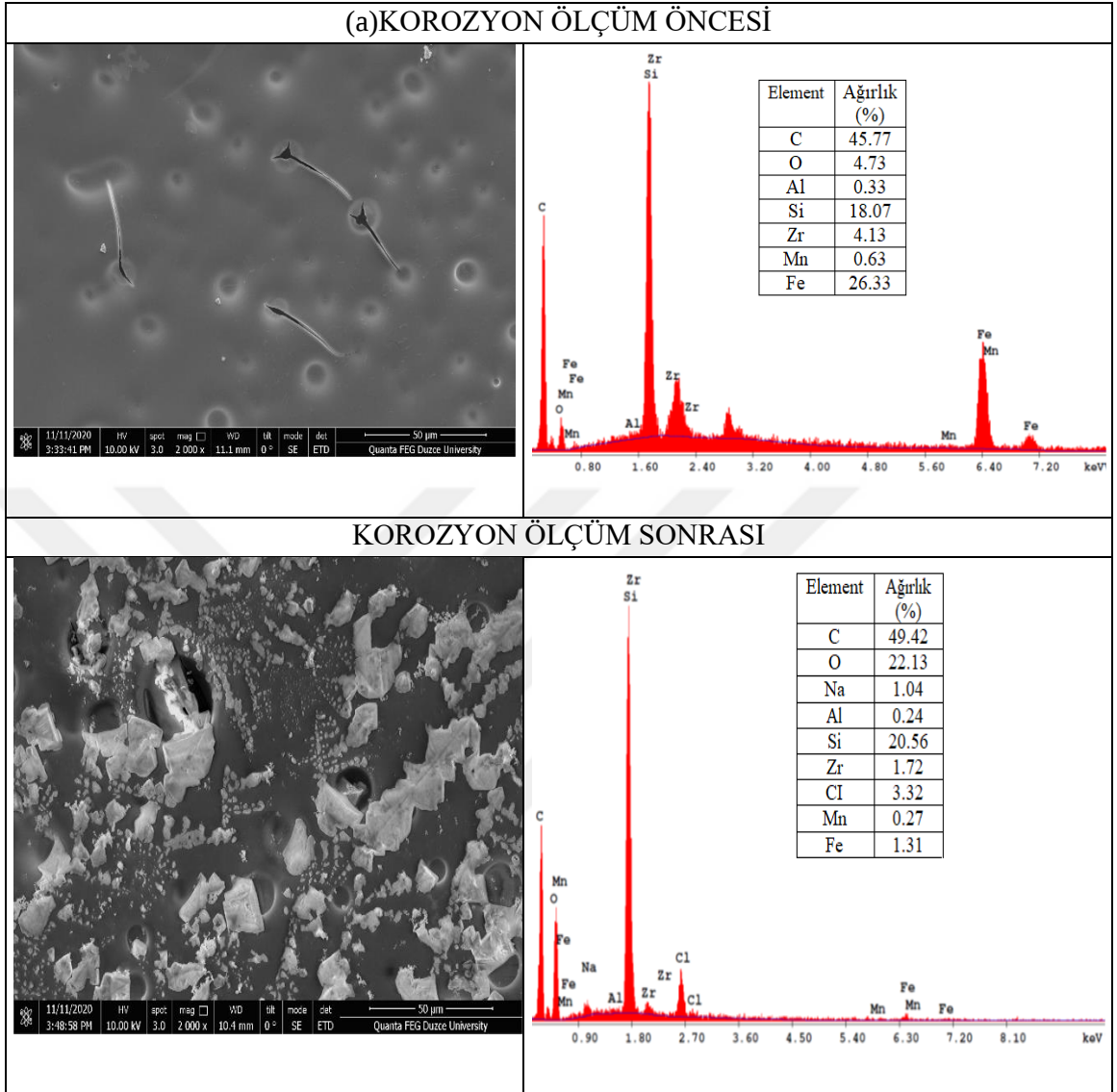
Şekil 4.22'nin devamı.

4.2.2.6. ZrO_2 + Polimer -1 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri



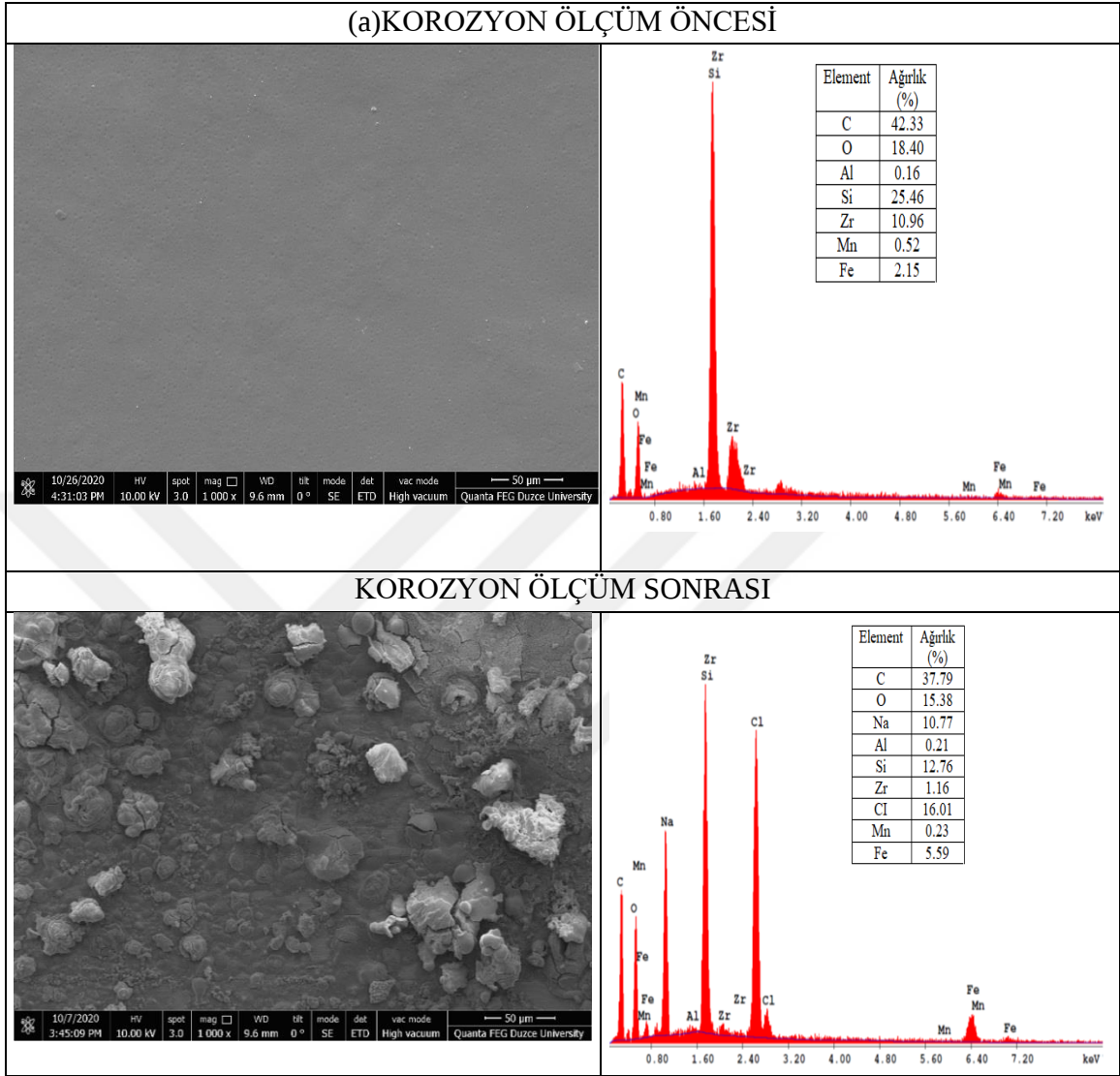
Şekil 4.23. EIS yöntemi sonrası ZrO_2 + Polimer -1 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi a) ölçüm öncesi, ölçüm sonrası

4.2.2.7. ZrO₂ + Polimer -2 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri



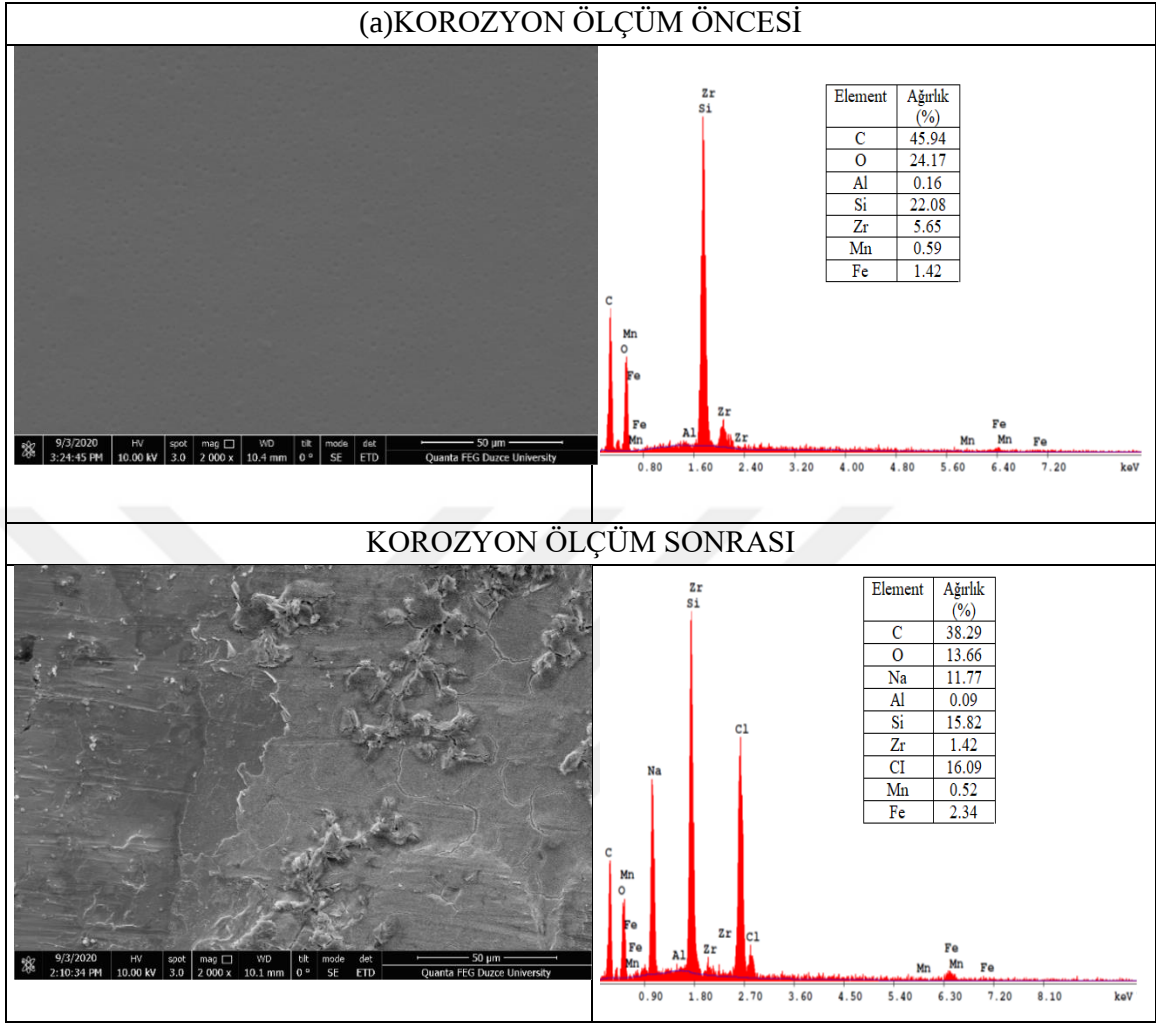
Şekil 4.24. EIS yöntemi sonrası ZrO₂ + Polimer -2 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi **a)** ölçüm öncesi, ölçüm sonrası

4.2.2.8. ZrO_2 + Polimer -3 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri



Şekil 4.25. EIS yöntemi sonrası ZrO_2 + Polimer -3 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi a) ölçüm öncesi, ölçüm sonrası

4.2.2.9. ZrO_2 + Polimer -4 ile kaplanmış numunelerin SEM-EDS analizleri

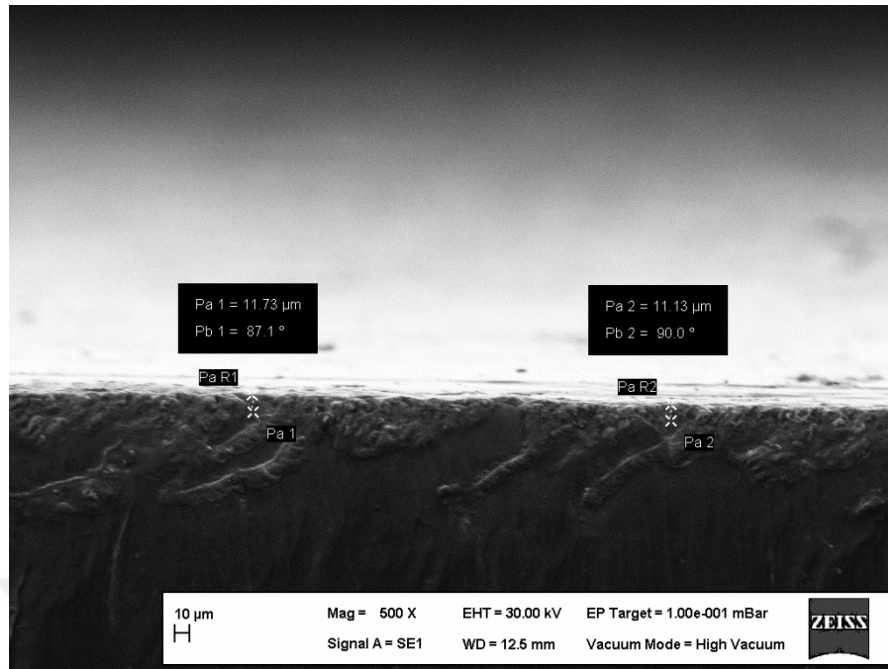


Şekil 4.26. EIS yöntemi sonrası ZrO_2 + Polimer -4 ile kaplanmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi **a)** ölçüm öncesi, ölçüm sonrası

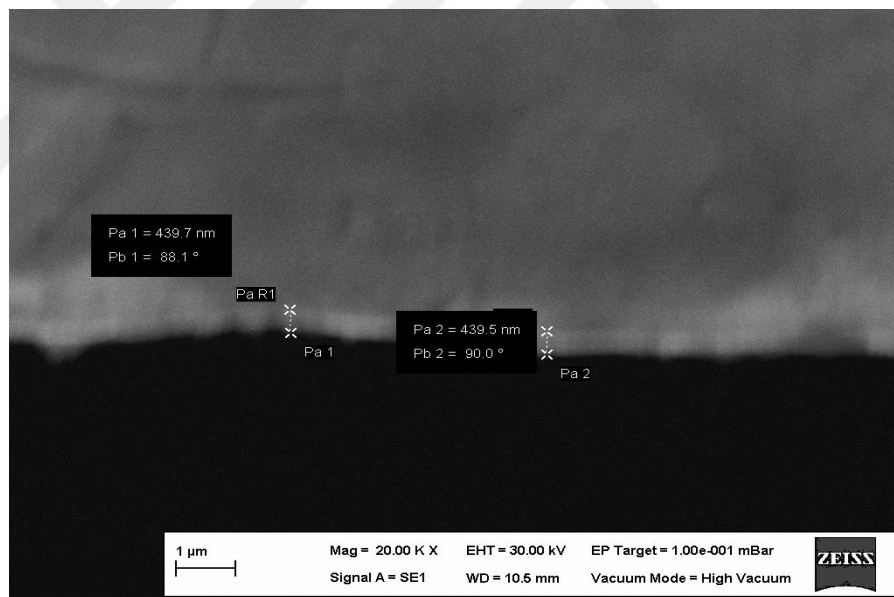
SEM analizi incelendiğinde yoğunluk, kat artışı ve katkı ile doğrultulu olarak korozyon tahribatının azaldığı görülmektedir. EDS analizi incelendiğinde ise katkısız numunelerde Zr oranındaki, katkılı numunelerde ise C, O, Si ve Zr oranlarındaki değişimleri göz önüne aldığımızda yoğunluk, kat artışı ve katkı miktarı artışına bağlı olarak bu oranlarda deney öncesi ve sonrası arasında farkın daha az olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar Figueira vd. 2015 çalışmasıyla elde edilen kaplamalardaki yoğunluk veya katman sayısındaki artışlar neticesinde korozyon direncinin yükselmesi ve tahribatın azalması hususunda benzerlik göstermiştir.

4.2.2.10. Galvanizli numune ile kaplama yapılan numunelerin kalınlık kıyaslaması

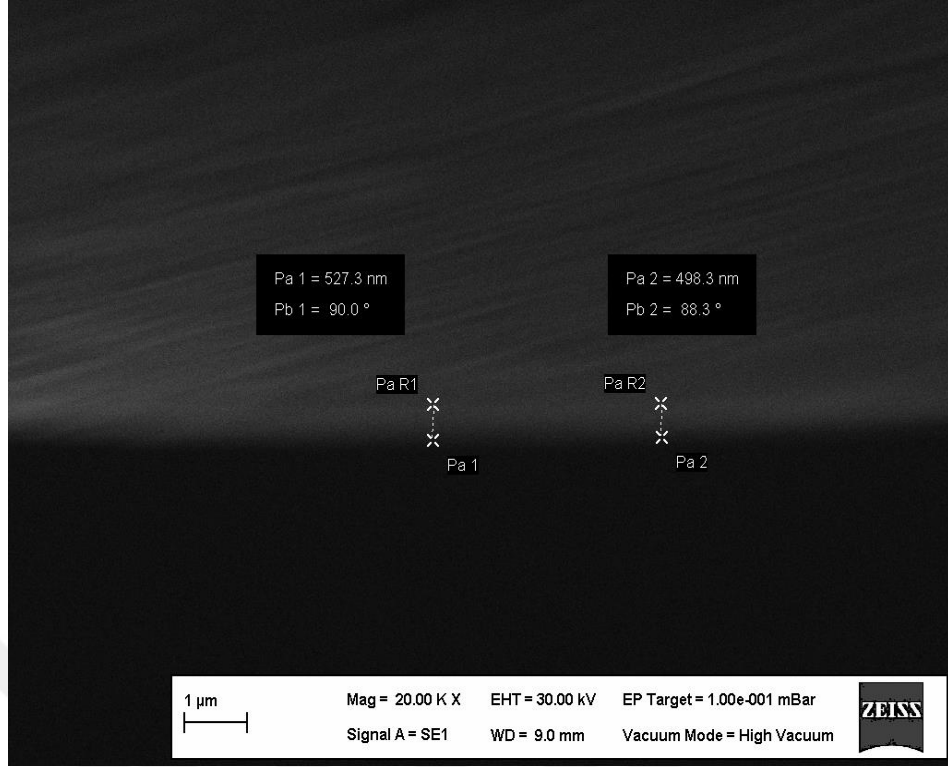
Kaplama kalınlıkları kıyaslandığında galvanizli numune ile yapmış olduğumuz kaplamalar arasında ciddi bir fark olduğu gözlenmektedir(Şekil 4.27-4.30).



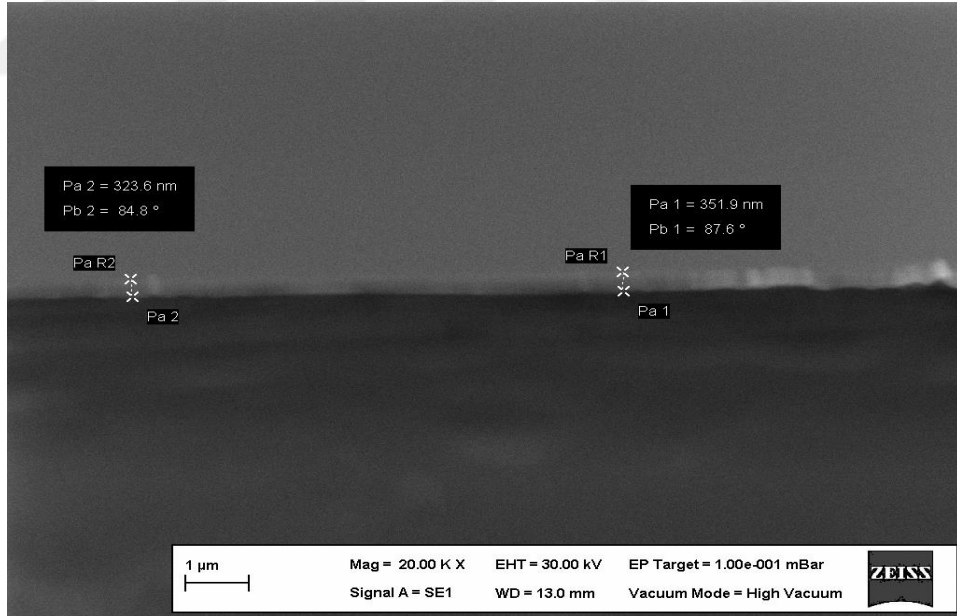
Şekil 4.27. Galvanizli numune SEM kalınlık ölçümü



Şekil 4.28. ZrO_2 -3 çözeltisiyle kaplanmış 3 katlı numune SEM kalınlık ölçümü



Şekil 4.29. ZrO_2 -3 çözeltisiyle kaplanmış 5 katlı numune SEM kalınlık ölçümü



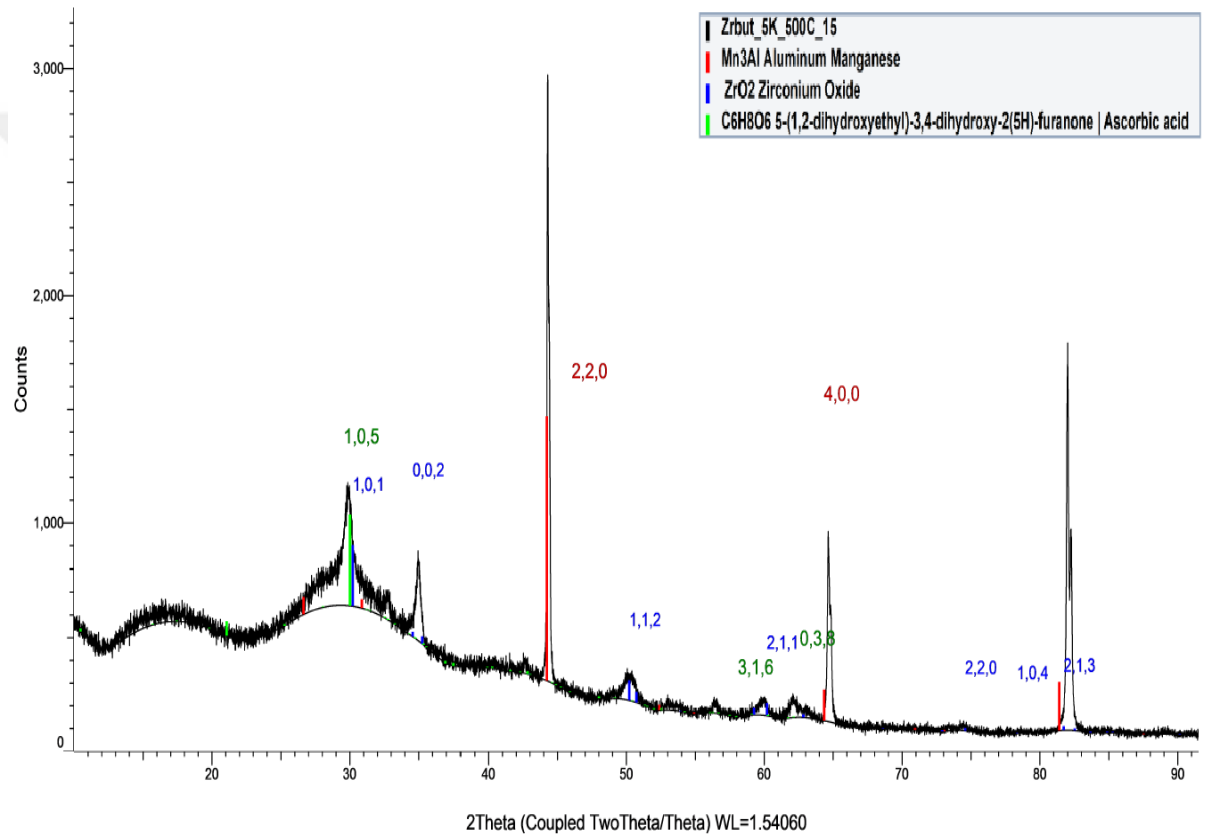
Şekil 4.30. ZrO_2 + Polimer -3 çözeltisiyle kaplanmış numune SEM kalınlık ölçümü

4.2.3. XRD analizi

Materyal ve metot kısmında da anlatıldığı üzere, filmler altlıklar üzerine kaplanmış ve 500 °C’de kurutma işlemine maruz bırakılmıştır. Bu filmlerin X-ışını spektrumları aşağıdaki gibidir.

4.2.3.1. Isıl işlem sonrası alınan X-ışını spektrumu sonuçları

Şekil 4.31’de ısıtıl işlem sonrasında elde edilen X-ışını spektrum sonucu gösterilmiştir. ZrO_2 -3, ZrO_2 -4 elde edilen pikler aynı olup literatürde yer alan Adraider vd. 2013 ve Shen vd. 2010 yılında yapılmış çalışmalara benzer pikler gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.31. Isıl işlem sonrası alınan X-ışını spektrumu

4.2.4. Mikrosertlik ölçümü

Bu bölümde, hazırlanmış ZrO_2 -1, ZrO_2 -2, ZrO_2 -3, ZrO_2 -4 çözeltileriyle kaplanmış numuneler ile galvanizli numunenin ortalama sertlik ölçümleri değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Galvanizli numunenin kaplamalarımıza göre daha düşük sertlik değeri gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumun galvanizli numunelerdeki çinkonun düşük sertlik özelliğinden kaynaklandığı (Şirin 2018) düşünülmektedir.

Çizelge 4.8. Galvaniz ve ZrO₂-1, ZrO₂-2, ZrO₂-3, ZrO₂-4 numunelerin sertlik ölçümleri

Numune Adı		Sertlik (H _{V0,05})
Galvanizli	1 kat kaplanmış	76.48
ZrO ₂ -1	1 kat kaplanmış	137.76
	3 kat kaplanmış	132.73
	5 kat kaplanmış	130.18
ZrO ₂ -2	1 kat kaplanmış	135.51
	3 kat kaplanmış	131.45
	5 kat kaplanmış	129.73
ZrO ₂ -3	1 kat kaplanmış	130.91
	3 kat kaplanmış	128.28
	5 kat kaplanmış	124.51
ZrO ₂ -4	1 kat kaplanmış	126.9
	3 kat kaplanmış	120.73
	5 kat kaplanmış	117.28

5.SONUÇLAR

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile hazırlanmış zirkonyumlu organometal çözeltiler düşük karbon çeliği (DKP Saç) altlıklar üzerine daldırılarak kaplama yöntemiyle zirkonyum hibrit ve polimer katkılı filmler üretilmiştir. Üretilen zirkonyum hibrit filmler 300° C’de ve polimer katkılı zirkonyum filmler ise polimerin ergime sıcaklığı düşük olması nedeni ile 85 °C ısıtma işlemine 30 dakika tabi tutulmuştur. Korozyon hız ölçümleri iki temel yöntem olan Tafel Ekstra Polarizasyon (TP) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile ölçülmüş ve hazırlanmış olduğumuz düşük karbon çeliği üzerine kaplanmış numunelerin XRD, EDS, polarize ışık mikroskobu ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de mikroyapıları incelenmiştir.

Polarize ışık mikroskobu ile SEM görüntüleri ve EDS analizleri incelendiğinde; çözeltinin yoğunluk ve kaplamanın kat artışı sonucunda daha iyi korozyon direnci görülmüştür. XRD analizi sonucunda, Adraider vd. 2013 ve Shen vd. 2010 yapmış oldukları çalışmalar neticesinde elde ettikleri piklere benzerlik göstermiş ve zirkonyum pikleri literatürdekiler gibi gözlemlenmiş, bu ise kaplamamızda ZrO₂ bulunduğunu göstermektedir.

Numunelerimizde kaplama kalınlıklarımız (0,5-1 µm arasında değiştiği) SEM sonuçlarından görüldüğü gibi ince sert ve kırılğan olduğu için sertlik ölçümleri birbirine yakın değerler göstermiştir. Buna karşın, galvanizli numunede ise, hem kaplama kalınlığının 10 µm fazla olması hem de çinkonun düşük sertlik özelliği nedeniyle kaplamalarımıza göre daha düşük sertlik değeri gösterdiği görülmüştür.

Hazırladığımız ve materyal metot da molaritesini belirttiğimiz zirkonyum hibrit çözeltilerde (ZrO₂-3 ve ZrO₂-4) 1,3 ve 5 katlı numunelerin TP yöntemine uygun sonuçlar görülmüş ancak TP yönteminde polimer katkılı numunelerimizin ölçümleri verimli olarak alınamamıştır. Bunun sebebi kaplamalarımızın ince olması ve bu yöntemde polimerin yapısının daha çabuk bozulmasından ölçümde anot eğrisi literatürde verilen eğrilerle uyduğu ancak katot eğrisi kısmen uyuşmadığı süreden sonra aynı değerde gitmesi uygulanan voltajın polimere etki etmesinden kaynaklanmaktadır.

Aynı metotla hazırlanmış numunelerimizin EIS yöntemiyle yaptığımız ölçümler neticesinde zirkonyum hibrit çözeltisiyle kaplanmış 1,3,5 katlı numuneler incelendiğinde; çözeltinin yoğunluk ve kaplamanın kat artışıyla bağlı olarak korozyon direncinin arttığı saptanmıştır. Galvanizli numuneye göre; özellikle ZrO₂-3 ve ZrO₂-4 ile hazırlanan numuneler iyi bir korozyon direnci göstermiştir. Zirkonyum polimer katkılı numunelerin 1,3 ve 5 katlı denemeleri de yapılmıştır, Ancak 3 ve 5 katlı numuneler tamamen yalıtkan olduğu için cihazdan ölçüm alınamamıştır. Ancak zirkonyum polimer katkılı 1 kat kaplanan numunelerin ölçülen korozyon dirençleri bu çalışmada en iyi çözelti olarak sunulan ZrO₂-3 ZrO₂-4 kaplanan 5 katlı kaplanan numunelerin korozyon direnç değerlerinin yaklaşık 4 katı kadar değer gösterdiği ölçülmüştür.

Sonuç olarak; bu ölçümlerin TP ve EIS yöntemi sonucu elde edilen verilerin birbiri ile uyumlu olduğu (BASECELL STAND, GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazları) görülmüştür. Zirkonyum hibrit ve zirkonyum

polimer katkıli kaplamaların galvanizle korozyon direnci karşılaştırıldığında ZrO_2-3 'ün korozyon direnci 4 kat, ZrO_2-4 'ün 2 kat, $(ZrO_2-4) +$ polimer ve $(ZrO_2-3) +$ polimer ile 7 ve 10 kat olduğu görülmüştür.

Sol-jel yöntemiyle yapmış olduğumuz korozyon direnci kıyaslamasında galvaniz kaplamaya göre hem daha ince, hem de farklı geometrideki malzemelere kolaylıkla uygulanabilirliği, fazla ısı işlem gerektirmeyen ve hava ortamında yapılabilen daha dayanıklı ve endüstride kullanım alanına göre avantajlı olacağı tespit edilmiştir.



6.KAYNAKLAR

- Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Vagramyan, T.A., Meshalkin, V.P., Kotel'nikova, A.V. and Gribanova, A.A. 2016. Protective Adhesive Zirconium Oxide Coatings, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52 (7): 1170–1174.
- Adraider, Y., Pang, Y. X., Nabhani, F., Hodgson, S. N., Sharp, M. C., & Al-Waidh, A. 2013. Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol–gel technique. *Ceramics International*, 39(8): 9665-9670.
- Amitha, B.E. and Basu, B.B.J. 2012. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Corrosion*, Volume 2012, Article ID 380217, 15 p.
- Anonim 1: Temel İstatistikler (Bilim, Teknoloji ve Bilgi Toplumu (Ar- Ge faaliyetleri İstatistikleri) <https://tuikweb.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> [Son erişim tarihi: 31.10.2020]
- Anonymous 1: World Population Prospects 2019: Highlights online. <https://www.un.org/development/desa/publications/world-population-prospects-2019highlights.html#:~:text=World%20Population%20Prospects%202019%3A%20Highlights,17%20June%202019&text=The%20world's%20population%20is%20expected,United%20Nations%20report%20launched%20today> [Son erişim tarihi: 01.02.2021].
- Anvar, MA., Kurniawan, T., Asmara, Y.P., Harun, W.S.W., Oumar, A.N., Nandvanto, A.B.D. 2017. Morphology Evaluation of ZrO₂ Dip cCating on Mild Steel and its Corrosion Performance in NaOH Solution, 4th. *International Conferans on Mechanical Engineering Research*, IOP Conf. Series; Materials Science and Engineering, 257, 012087, pp.1-6.
- Atık, M., Luna, F.P., Messaddeq, S.H and Aegerter, M.A. 1997. Ormocer (ZrO₂-PMMA) Films for Stainless Steel Corrosion Protection, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8: 517–522 .
- Aurobind, S.V., Amirthalingam, K.P., Gomathi, H. 2006. Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121: 1–7.
- Bačić, I., Ćurković, H.O., Ćurković, L., Mandić, V., Šokčević, Z. 2016. Corrosion Protection of AISI 316L Stainless Steel with the Sol- Gel Yttria Stabilized ZrO₂ Films: Effects of Sintering Temperature and Doping, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11: 9192 – 9205.
- Ballard, R.L., Williams, J.P., Njus, J.M., Kiland, B.R., Soucek, M.D. 2001. Inorganic-Organic Hybrid Coatings With Mixed Metal Oxides, *European Polymer Journal*, 37: 381-398.
- Behzadnasab, M., Mirabedini, S.M., Kabiri, K., Jamali, S. 2011. Corrosion Performance of Epoxy Coatings Containing Silane Treated ZrO₂ Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution, *Corrosion Science*, 53: 89–98.
- Berradja, A. 2019. Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates, *Corrosion*

- Inhibitors, Ambrish Singh, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.86743. Available from: <https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors/electrochemical-techniques-for-corrosion-and-tribocorrosion-monitoring-methods-for-the-assessment-of>
- Bierwagen, G.P., He, L., Li, J., Ellingson, L., Tallman, D.E. 2000. Studies of a New Accelerated Evaluation Method for Coating Corrosion Resistance—Thermal Cycling Testing, *Progress in Organic Coatings*, pp. 67-78.
- Brinker, C.J., Hurd A.J., Shunrk, P.R., 1992. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147&148: 424-436.
- Brinker, C.J. and Sherer, G.W. 1990, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press*, San Diego, 908 p.
- Brycki, B.E., Kowalczyk, I., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M. 2018. “Organic Corrosion Inhibitors” pp. 4-22.
- Bu, A., Ji, G., Liu, Q and Shi, Z. 2018. Effect of Different Zirconium Contents on the Corrosion Resistance of ZrO₂-TiO₂ Film-Coated Stainless Steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 5321-5328.
- Buchheit, R.G., Grant, R.P., Hlava, P.F., Mckenzie, B., Zender, G.L., 1997. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society* 144, 2621-2628.
- Chi, N.V., San, Hang, T.T.X., Nhung, L.T., Khoa, T.A., Hoang, N., Nguyen Thu Hien, T. 2019. Corrosion Protection of Carbon Steel Using Zirconium Oxide/Silane Pretreatment and Powder Coating, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 57(1): 38-47.
- Çakır, A.F. 1994. “Türkiye’nin Metalik Korozyon Kaybı”, IV. Korozyon Sempozyumu, 25-27 Ekim, İTÜ İstanbul, s.1-8.
- Çakır, A.F. 2016. Korozyon: İnsanlık İçin Stratejik Öneme Sahip Tabii Bir Olay, Türk Mühendis Ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji, (179): 35-40.
- Dislich, H., 1986. Sol-gel: Science, processes and products, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1–3), 115-121.
- Doruk, M. 2014. Metalik Malzemeler ve Korozyon Korozyon Derneği Yayınları, 1.Baskı, Ankara, 518 s.
- Erbil, M. 1988. “The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams”, *Chim. Acta Turc.*, 1: 59–70.
- Evcin, A. 2006. Kaplama teknikleri ders notları dosyası online. https://www.academia.edu/5979372/kaplama_tekn%c4%b0kler%c4%b0_ders_notları_sol-jel_kaplamalar [Son erişim tarihi: 05.12.2020].
- Fontinha, I.R., Salta, M.M., Zheludkevich, M.L. and Ferreira, M.G.S. 2013. EIS Study of Amine Cured Epoxy-silica-zirconia Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of the Aluminium Alloy EN AW 6063, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 31(6): 307-319.

- Fu, C.J., Zhan, Z.W., Yu, M., Li, S.M., Liu, J.H., Lin Dong, L. 2014. Influence of Zr/Si Molar Ratio on Structure, Morphology and Corrosion Resistance of Organosilane Coatings Doped with Zirconium(IV) n-propoxide, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 2603-2619.
- Figueira, R. B., Silva, C. J. R., and Pereira, E. V. 2015. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: A review of recent progress, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(1): 1-35.
- Ganapathy, V., Kurniawan, T., Ayu, H.M., Asmara, Y.P., Daud, R., Prastomo, N. and Nandiyanto, A.B.D. 2018. Aluminum Alloy Aa2024 Coated With ZrO₂ Using A Sol-Gel-Assisted Dip-Coating Technique and Its Corrosion Performance, *Journal of Engineering Science and Technology*, 13(6): 1713-1721.
- Gerengi, H. 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 alaşımlarının yapay deniz suyu korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına Benzotriazol'un inhibitör etkisinin araştırılması. Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 203 s.
- Gerengi, H., Schaefer, K. and Sahin, H.I. 2012. Corrosion-Inhibiting Effect Of Mimosa Extract On Brass-MM55 Corrosion In 0.5 M H₂SO₄ Acidic Media, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 2204–2210.
- Guglielmi, M., 1997. Sol-gel coatings on metals, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 8(1997): 443-449.
- Ghorbani, S. Taji, I. Tavakkolizadeh, M. Davodi, A. ve Brito, J. 2018. “Improving corrosion resistance of steel rebars in concrete with marble and granite waste dust as partial cement replacement”, *Construction and Building Materials*, 185: 110-119.
- Goldschmidt, A., Streitberger, H. J., 2007. Basics of Coating Technology; BASF Handbook, (2007): 323-446.
- Jones, R.W. 1989. Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, *Institute of Metals*, London, 128 p.
- Jothi, K.J. and Palanivelu, K. 2013. Synergistic Effect of Silane Modified Nanocomposites For Active Corrosion Protection, *Ceramics International*, 39: 7619–7625.
- Kirtay, S. 2014. Preparation of hybrid silica sol-gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance, *Progress in Organic Coatings*, vol.77, 1861-1866.
- Klein, L.C. 1988. Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Park Ridge: Noyes Publications, 428 p.
- Koch, G.H. 2017. Cost of Corrosion., In Book: Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies., Chapter 1, pp. 3-30.
- Křivý, V., Urban, V., Kubzová, M. 2016. Thickness of Corrosion Layers on Typical Surfaces of Weathering Steel Bridges, *Procedia Engineering*, 142: 56 – 62.

- Lambourne, R., Strivens, T. 1999. *Paint and Surface Coatings*, pp. 529-567.
- Li, W., Fries, D.P., Malik, A. 2004. Sol-gel stationary phases for capillary electro chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 1044: 23–52.
- Livage, J. 1997. Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2: 132-138.
- Livage, J., Sanchez, C. 1992. “Sol-Jel Chemistry”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145: 11-19.
- Mandelli, A., Bestetti, M., Forno, A.D., Lecis, N., Trasatti, S.P., Trueba, M. 2011. A Composite Coating for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy, *Surface & Coatings Technology*, 205: 4459–4465.
- Metroke, T. Kachurina, O. Knobbe, E.T. 2001. *Progress in Organic Coatings*, 41: 233-238.
- Mulder, W.H. and Sluyters, J.H. 1998. “An explanation of depressed semicircular arcs in impedanceplots for irreversible electrode reactions”, *Electrochemical Acta*, 33: 303–310.
- Özler, F. 2007. Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 58 s.
- Pareja, R.R., Ibáñez, R.L., Martín, F., Ramos-Barrado, J.R., Leinen, D. 2006. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel, *Surface & Coatings Technology*, 200: 6606 – 6610.
- Pedferri, P. 2018. Corrosion Science and Engineering. Springer International Publishing, 720 p.
- Perdomo, L.F., De Lima-Neto, P., Aegerter, M.A., Avaca, L.A. 1999. Sol-Gel Deposition of ZrO₂ Films in Air and in Oxygen-Free Atmospheres for Chemical Protection of 304 Stainless Steel: A Comparative Corrosion Study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15: 87–91.
- Pierre, A.C. and Bernard, L.I., 1998. Introduction to sol- gel processing. University Claude, Kluwer Academic Publishers-Boston, Dordrecht, London, pp. 186-190.
- Pierre, R.R. 2008. Corrosion Engineering Principles and Practice, The McGraw-Hill Companies, 754 p.
- Popov, B.N. 2015. Corrosion Engineering Principles and Solved Problems, Elsevier, 774 p.
- Revie, R.W. 2008. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, 512 p.
- Roberge, P. R. 2019. Handbook of corrosion engineering (3rd edition). McGraw Hill Education, 900 p.
- Rodić, P. and Milošev, I. 2014. Corrosion Properties of UV Cured Hybrid Sol-Gel Coatings on AA7075-T6 Determined under Simulated Aircraft Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9): C412-C420.

- Rosato, D., Rosato, D., Rosato, M. 2004. "Coating". In Plastic Product Material and Process Selection Handbook; Elsevier, pp. 382–393.
- Schmidt, H. 1988. "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Jel Process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 51-64.
- Schweitzer, P. A. 2006. In Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance; CRC/Taylor & Francis, pp. 1-12.
- Schweitzer, P.A 2010. Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods, CRC Press, Taylor& Francis Group, 403 p.
- Sessiz, H. 2019. Ekolojik Korozyon İnhibitörü İçeren Metal İşleme Sıvılarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. D.Ü Fen Bilimleri Enst., 41 s.
- Shen, R., Shafrir, S.N., Miao, C., Wang, M., Lambropoulos, J.C., Jacobs, S.D., & Yang, H. 2010. Synthesis and corrosion study of zirconia-coated carbonyl iron particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1): 49-56.
- Shen, R., Shai, N. Shafrir, S.N., Chunlin Miao, C., Mimi Wang, M., John, C. Lambropoulos, J.C., Jacobs, S.D., Hong Yang, H. 2010. Synthesis and Corrosion Study of Zirconia-Coated Carbonyl Iron Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342: 49–56.
- Simoës, A. 2015. Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design; Springer International Publishing: Cham, pp. 773–798.
- Simoës, M., Assis, O.B.G. and Avaca, L.A. 2001. Electrochemi Characteriztion of Sol-Gel Protective ZrO₂ Coatings on Sintered Stainless Steels, *Key Engineering Materials*, Vols. 189-191, pp. 358-362.
- Smith, D.L., 1995. Thin-Film Deposition - Principles & Practice, McGraw- Hill Inc - New York, 616 p.
- Solomon, M.M., and Umoren, S. A. 2016. In-situ preparation, characterization and anticorrosion property of polypropylene glycol/ silver nanoparticles composite for mild steel corrosion in acid solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 462: 29–41.
- Şirin, Ş.Y. 2018. The effect of hot dip galvanizing process on the fatigue properties of hot rolled and quenched-tempered AISI 4340 steel, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(4): 626-634.
- Tan, A.L.K. and Soutar, A.M. 2008. Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of copper. *Thin Solid Films*, 516(16): 5706-5709.
- Tian, S., Liu, Z., Shen, L., Pu, J., Liu, W., Sun, X., & Li, Z. 2018. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol–gel coating and its synergistic effect with f-GNs for corrosion protection of copper surface. *RSC Advances*, 8(14): 7438-7449.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. 2013. General principles of sol-gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma, 31: 456-476.
- Tracton, A. Coatings Technology Handbook; Taylor & Francis, (2005), pp. 1-8.

- Türhan, İ., 2000. TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 61 s.
- Uhlmann, D.R., Zelinski, B.J.J., Wnek, G.E. 1984. Better ceramics though chemistry. Eds. Brinker, C. J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Elsevier, New York, 59 p.
- Ürgen, M., Haziran 1997. “Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler”, 9th Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, s. 333-350.
- Varma, P.C.R., Colreavy, J., John Cassidy, J., Oubaha, M., McDonagh, C., Brendan Duffy, B. 2010. Corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloys using 3, 4-diaminobenzoic acid chelated zirconium-silane hybrid sol-gels, *Thin Solid Films*, 518: 5753-5761.
- Wicks Junior, Z., Jones, F., Pappas, S. P., Wicks, D. 2006. Corrosion Protection by Coatings. In Organic Coatings; John Wiley & Sons, Inc., pp. 137-158.
- Wright J. D. and Sommerdijk N. A. J., 2001. Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, CRC Press, OPA Overseas Publishers Association. London, 136 p.
- Xavier, J.R., & Nallaiyan, R. 2016. Application of EIS and SECM Studies for Investigation of Anticorrosion Properties of Epoxy Coatings containing ZrO₂ Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 16(6), 1082-1091.
- Yadav, M., Gope, L., Kumari N., and Yadav, P. 2016. “Corrosion inhibition performance of pyranopyrazole derivatives for mildsteel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and DFT studies”, *J. Mol. Liq.*, 216: 78-86.
- Yadla, S.V. Sridevi, V., Lakshmi, M.V.V.C., Kumari, S.P.K. 2012. A Review On Corrosion of Metals And Protection, *International Journal of Engineering Science& Advanced Technology* (IJESAT), 2(3): 637-644.
- Yu, M., Liang, M., Liu, J., Li, S., Xue, B., Hao Zhao, H. 2016. Effect of Chelating Agent Acetylacetone on Corrosion Protection Properties of Silane-Zirconium Sol-Gel Coatings, *Applied Surface Science*, 363(15): 229-239.
- Yüce, A.O., Telli, E., Mert, B.D., Kardaş, G. and Yazıcı, B. 2016. “Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 5,5 diphenyl 2-thiohydantoin on mild steel in HCl solution”, *J. Mol. Liq.*, 218: 384-392.
- Zheludkevich, M.L., R. Serra, R., M.F. Montemor, M.F., I.M. Miranda Salvado, I.M.M., Ferreira, M.G.S. 2006. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3, *Surface & Coatings Technology*, 200:3084 – 3094.

ÖZGEÇMİŞ



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2019-2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans 2014-2019	Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Antalya